

УДК 546.882

ЛІСІН В.І.¹, КОВАЛЕНКО І.В.¹, МАКЄЄВА І.С.²

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

² Київський національний університет технологій та дизайну

ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ ТА ДИСПЕРСНОСТІ ТВЕРДИХ НАПОВНЮВАЧІВ TiO₂ і SnO₂ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ СОЛЬОВИХ СИСТЕМ

Мета. Встановлення впливу на електропровідність іонної системи – літій, калій-ацетатної евтектики - наповнення нанорозмірними діоксидом титану різної морфології та діоксидом стануму.

Методика. Для одержання діоксиду титану використовувався порошок титану металічного марки ПТХ-6-1 з розмірами частинок 0,088 – 0,06 мкм. Для окиснення титану використовувались нітрати калію і натрію марки «ХЧ», взяті в еквімолярному співвідношенні у надлишку 10 мас.% відносно стехіометрії реакції. Для активування поверхні титану застосовувався гідрофторид амонію NH₄·HF марки «ЧДА». Нанодисперсний SnO₂ був одержаний в нітратній евтектиці з SnCl₂·2H₂O без активування поверхні. Для вимірювання електропровідності сольових систем використовувалась комірка з коаксіальними платиновими електродами. Дані з електропровідності були одержані при використанні вимірювача іммітансу В7 – 14 на частоті змінного струму 10 кГц.

Результати. Дослідження ефекту дисперсного наповнення нанорозмірним діоксидом титану сольової системи в рідкому і твердому станах показало принципову можливість застосування твердофазного діелектричного наноматеріалу як наповнювача в іонних системах з метою підвищення їх електропровідності. Встановлено суттєву відмінність у спричиненні ефекту підвищення електропровідності із введенням нано- і мікророзмірного діоксиду титану в сольову систему: при 160°C ефект проявляється на 3 порядки сильніше при введенні 10 мас.% нано-TiO₂ (3-D морфології) в літій, калій-ацетатну евтектику. Введення в сольову систему нанорозмірного SnO₂ не спричиняє суттєвого збільшення електропровідності внаслідок агломерації частинок оксиду.

Наукова новизна. Вперше показаний вплив морфології і природи нанодисперсного наповнювача на електропровідність і переохолодження іонних систем: SnO₂ і TiO₂ 1D-морфології підвищують електропровідність систем лише в твердому стані і не викликають їх переохолодження на відміну від нано-TiO₂ 3D-морфології, введення якого в іонну систему суттєво збільшує її електропровідність і в рідкому і в твердому станах, а також сприяє переохолодженню.

Практична значимість. Створення композитних іонних систем, що знаходять своє застосування як електроліти в енергоперетворюючих пристроях.

Ключові слова: композитні електроліти, електропровідність, нанорозмірні матеріали.

Вступ. Протягом останнього часу велика увага приділяється розробці композитних електролітів. Композитні електроліти – це гетерогенні системи, яким властива іонна провідність.

Поява нової області електрохімії твердого тіла датується 1973 р., коли С.С. Ліанг знайшов ефект помітного (в 100-1000 разів) збільшення літійової провідності в твердофазній системі LiI-Al₂O₃ [1].

Більшість робіт, які є в літературі, присвячені вивченню сумішей іонних провідників з дрібнодисперсними оксидами, такими як Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, летючими золами та ін. Першою такою сумішшю, як згадувалось вище, були досліджені Ліангом суміші LiI-Al₂O₃ з

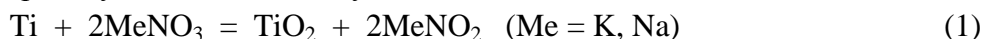
максимумом провідності при 40 мол.% Al_2O_3 [1]. В наступних роботах різних авторів відмічено аномальне збільшення електропровідності в системах $\text{CuCl-Al}_2\text{O}_3$, $\text{AgI-Al}_2\text{O}_3$, AgI-SiO_2 , AgI- летючі золи, $\text{AgCl-Al}_2\text{O}_3$, AgCl-SiO_2 , $\text{HgI}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2]. Нещодавно подібний ефект був знайдений в системах $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в роботі Фуйїцу, причому максимум електропровідності відповідав концентрації дисперсної фази 10-40 мол.%. Вайдехі відмічає ще більше збільшення провідності при концентрації добавки ізолятора 2-4 мол.% в системах $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2].

В останні роки увагу дослідників ефекту дисперсного наповнення привертає діоксид титану. Цей дисперсний наповнювач являє собою діелектрик, але згідно з останніми публікаціями по наповненню ним галогенідів аргентуму [3], TiO_2 являє собою перспективний наповнювач для подібних сольових систем з метою створення твердих електролітів нового типу.

Постановка завдання. Мета роботи полягала у встановленні впливу на електропровідність іонної системи – літій, калій-ацетатної евтектики - наповнення нанорозмірними діоксидом титану різної морфології та діоксидом стануму.

Для одержання діоксиду титану використовувався порошок титану металічного марки ПТХ-6-1 з розмірами частинок 0,088 – 0,06 мм. Для окиснення титану використовувались нітрати калію і натрію марки «ХЧ», взяті в еквімолярному співвідношенні у надлишку 10 мас.% відносно стехіометрії реакції (1).

Загальна схема процесу окиснення титану має вигляд:



Для проходження цієї реакції поверхню титану слід активувати, оскільки вона покрита пасивуючим шаром оксиду. Для активування поверхні титану застосовувався гідрофторид амонію $\text{NH}_4\cdot\text{HF}$ марки «ЧДА».

Загальна реакція утворення SnO_2 може бути записана як (2):



Утворення доволі однорідної суміші кристалітів SnO_2 з розмірами частинок менше 10 нм підтверджується даними проникаючої електронної мікроскопії.

Для вимірювання електропровідності сольових систем використовувалась комірка з коаксіальними платиновими електродами. Дані з електропровідності були одержані при використанні вимірювача іммітансу В7 – 14 на частоті змінного струму 10 кГц.

Результати досліджень. *Електропровідність системи літій/калій-ацетатна евтектика – твердий наповнювач TiO_2 .*

Дані по електропровідності наповнених сольових систем Li,K-Ac+TiO_2 (3D-морфологія з розміром зерна 50 нм) та Li,K-Ac+TiO_2 (розмір зерна – 20 мкм) при різних температурах наведені на рисунках 1 і 2.

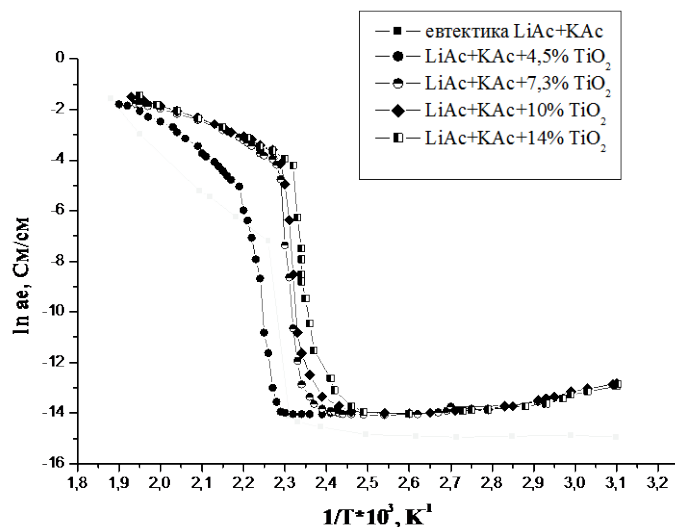


Рис.1. Політерми електропровідності системи ацетатна евтектика - нанорозмірний TiO_2 (50 нм, 3D-морфологія)

Виходячи з порівняння температурних залежностей електропровідності наповнених сольових систем, можна зробити висновок, що нанодисперсний TiO_2 підвищує електропровідність систем в рідкому і твердому станах.

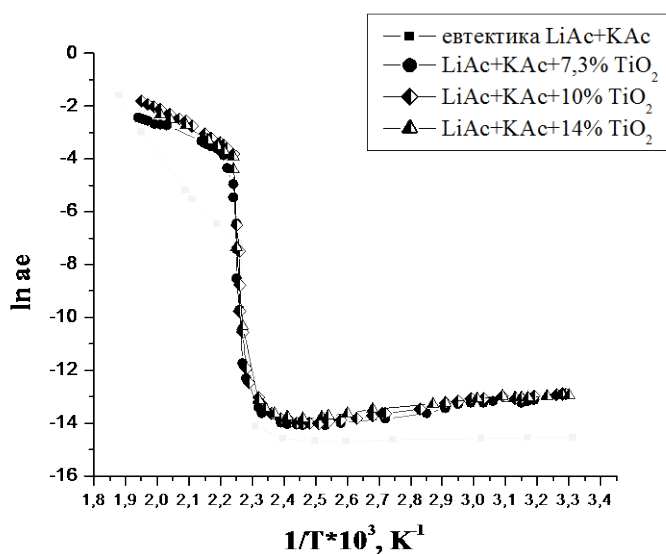


Рис. 2 Політерми електропровідності системи ацетатна евтектика - TiO_2 (20 мкм)

Своєрідним і цікавим є підвищення електропровідності саме в рідкому стані (рис. 3). Даний ефект спостерігається вперше при дослідженні електропровідності розплавлених сольових систем з дрібнодисперсним наповнювачем. Цей ефект, очевидно, слід віднести до специфічного прояву фізико-хімічних властивостей наповнювачів з нанорозмірними частинками.

Як видно з рис. 1 для системи літій, калій-ацетатна евтектика – TiO_2 (3D- морфологія з розміром зерна 50 нм) властиве переохолодження на приблизно 40°C , що не спостерігається для системи літій, калій-ацетатна евтектика – мікророзмірний TiO_2 .

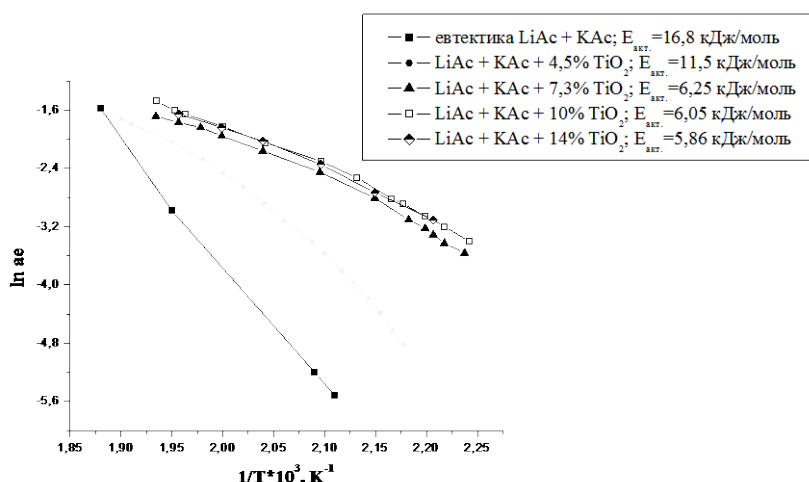


Рис. 3. Політерми електропровідності системи ацетатна евтектика - нанорозмірний TiO_2 (50 нм, 3D-морфологія) вище температури кристалізації

При температурах, близьких до кімнатної, поведінка нанорозмірного та мікророзмірного TiO_2 практично однакова (порядок електропровідності дорівнює $10^{-5} - 10^{-6}$ См/см, що приблизно на один порядок перевищує електропровідність ненаповненої сольової системи при цій температурі). Характерним для систем з цими наповнювачами є підвищення електропровідності в твердому стані при зниженні температури. Поки що остаточне пояснення цьому явищу дати не представляється можливим, можна лише припустити, що пониження температури веде до зміни механізму електропровідності внаслідок створення, завдяки введенню TiO_2 , додаткової кількості вакансій в твердому тілі і здійснення іонного переносу по цих вакансіях, при цьому енергія активації переносу іонів по вакансіях зменшується в порівнянні з енергією активації іонного переносу.

Подібне пояснення наведене в літературі при розгляданні електропровідності в твердому стані наповненого KCl [4].

Найбільший ефект наповнення спостерігається при температурах трохи нижчих від температури кристалізації евтектики (табл. 1). З даних таблиці чітко видно, що дисперсність системи суттєво впливає на величину питомої електропровідності.

Таблиця 1

Електропровідність літій,калій-ацетатної евтектики з різним наповненням при 160 °С

Концентрація TiO_2 , мас.%	Електропровідність з наповнювачем TiO_2 (розмір зерна 20 мкм), См/см	Електропровідність з наповнювачем TiO_2 (діаметр частинки 50 нм), См/см
0	$7,4 \times 10^{-7}$	$7,4 \times 10^{-7}$
4,5	$7,8 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-7}$
7,3	$1,5 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-5}$
10,0	$2,2 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-3}$
14,0	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-4}$

З даних таблиці чітко видно, що дисперсність системи суттєво впливає на величину питомої електропровідності. Ефект збільшення провідності внаслідок збільшення дисперсності спостерігається і при інших температурах (табл. 2), хоч і не так виражено.

Таким чином встановлено ефект збільшення електропровідності внаслідок наповнення сольових систем дрібнодисперсним наповнювачем. Цей ефект посилюється при збільшенні дисперсності TiO_2 . Створення подібних наповнених сольових систем дозволить відкрити шляхи розробки твердих електролітів нового типу.

Виходячи з одержаних експериментальних даних, нанорозмірні матеріали типу TiO_2 можна застосовувати як наповнювачі в іонних рідинах з метою підвищення їх електропровідності.

Таблиця 2

Залежність електропровідності наповненої літій,калій-ацетатної евтекти від концентрації наповнювача при 50°C

Концентрація TiO_2 , мас. %	Електропровідність з наповнювачем TiO_2 (розмір зерна 20 мкм), См/см	Електропровідність з наповнювачем TiO_2 (діаметр частинки 50 нм), См/см
0	$0,3 \times 10^{-6}$	$0,3 \times 10^{-6}$
4,5	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$
7,3	$1,8 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-6}$
10,0	$2,3 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-6}$
14	$2,2 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$

Електропровідність системи літій/калій-ацетатна евтектика – твердий наповнювач SnO_2 .

Дані по електропровідності наповнених сольових систем Li,K-Ас та твердий наповнювач SnO_2 при різних температурах наведені на рисунку 4.

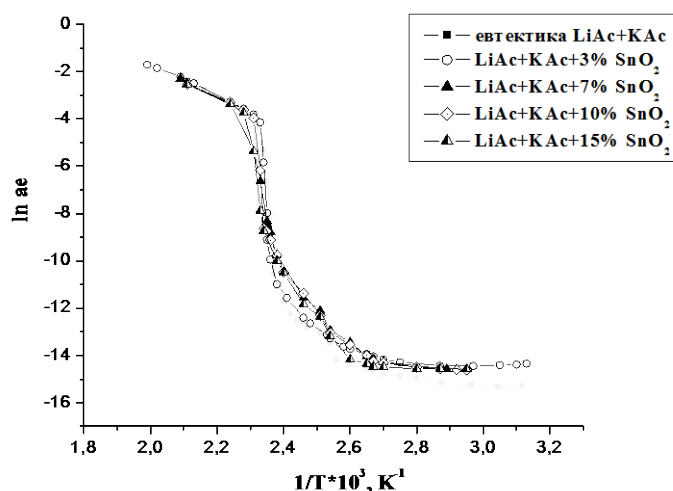


Рис. 4. Політерми електропровідності системи ацетатна евтектика - нанорозмірний SnO_2

При введенні в розплав нанодисперсного SnO_2 підвищення електропровідності не спостерігається. Пояснення цьому можна дати, виходячи з того, що, як свідчать літературні дані [5], наночастинкам SnO_2 властивий процес укрупнення внаслідок їх можливої агломерації з часом. Це видно на рис. 5: на мікрофотографії (рис. 5,б) чітко розрізняються великі агломерати частинок SnO_2 , набагато більші в порівнянні з аналогічною фотографією частинок TiO_2 (рис. 5,а). Крім того, з рис. 4 видно, що введення дисперсії SnO_2 не

викликає помітне переохолодження системи, на відміну від суттєвого переохолодження (близько 40 °С) евтектики при введенні нанорозмірного TiO_2 , що теж можна пояснити агрегацією нанорозмірних частинок SnO_2 .

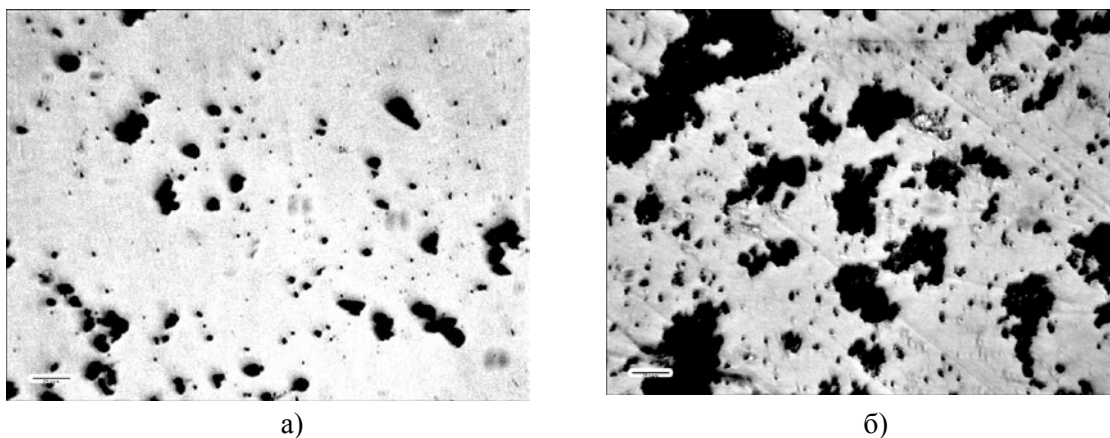


Рис. 5. Мікрофотографії нанорозмірних оксидних матеріалів (збільшення в 400 разів):
 а – TiO_2 ; б – SnO_2

Електропровідність системи літій,калій-ацетатна евтектика – твердий наповнювач TiO_2 (1D-морфологія з довжиною 100-200 нм). Дані по електропровідності наповнених сольових систем Li,K-Ас та твердого наповнювача TiO_2 (1D- морфологія з довжиною 100 – 200 нм) при різних температурах наведені на рисунку 6.

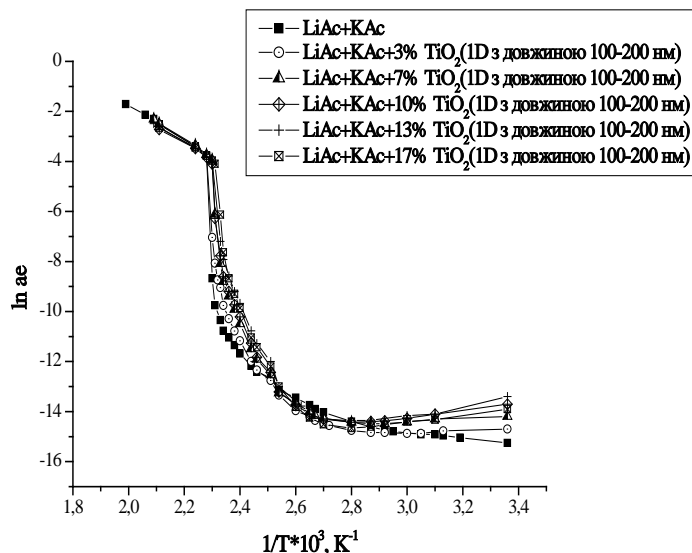


Рис. 6. Політерми електропровідності системи ацетатна евтектика - нанорозмірний TiO_2 (1D-морфологія з довжиною 100 – 200 нм)

Введення в розплав частинок TiO_2 іншої морфології (1D з довжиною 100 - 200 нм) не приводить до збільшення електропровідності в рідкому стані. Хоча при кімнатній температурі спостерігається підвищення електропровідності в 6,5 разів (рис. 7). Очевидно, при введенні TiO_2 1D морфології в розплавлену евтектику і внаслідок неупорядкованої взаємної орієнтації відносно довгих нановолокон шляхи іонного переносу можуть в певній мірі блокуватись, що веде до зникнення ефекту підвищення електропровідності в розплаві і

зменшенню переохолодження. В твердому стані дана розупорядкованість орієнтації нановолокон, очевидно, сприяє виникненню додаткової кількості дефектів структури, тобто в даному випадку стеричний фактор сприяє утворенню додаткової кількості вакансій. Підвищення електропровідності при кімнатних температурах у випадку застосування TiO_2 1D морфології все-таки менше, в порівнянні з TiO_2 3D морфології, що можна пов'язати із меншою поверхневою енергією перших.

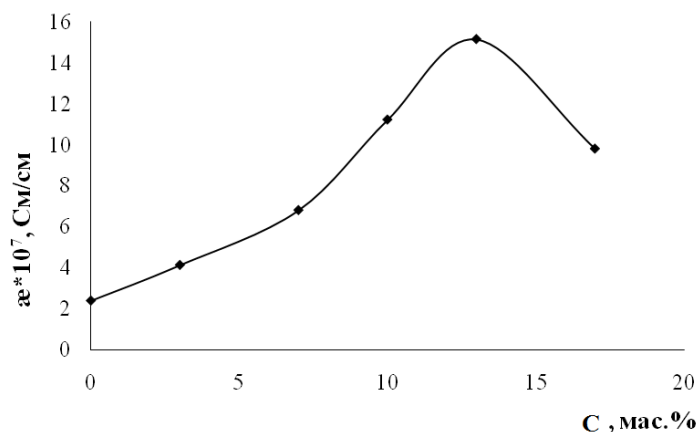


Рис. 7. Ізотерма електропровідності системи ацетатна евтектика - нанорозмірний TiO_2 (1D- морфологія з довжиною 100 – 200 нм) при 25 °С в залежності від концентрації наповнювача

Висновки.

1. Дослідження ефекту дисперсного наповнення нанорозмірним діоксидом титану сольової системи в рідкому і твердому станах показало принципову можливість застосування твердофазного діелектричного наноматеріалу як наповнювача в іонних системах з метою підвищення їх електропровідності.

2. Встановлено суттєву відмінність у спричиненні ефекту підвищення електропровідності із введенням нано- і мікророзмірного діоксиду титану в сольову систему: при 160°C ефект проявляється на 3 порядки сильніше при введенні 10 мас.% нано- TiO_2 (3-D морфології) в літій,калій-ацетатну евтектику.

3. Введення в сольову систему нанорозмірного SnO_2 не спричиняє суттєвого збільшення електропровідності внаслідок агломерації частинок оксиду.

4. Подібні композитні системи з дисперсоїдом нано- TiO_2 доцільно застосовувати при створенні енергоперетворюючих пристроїв широкого призначення.

Список використаної літератури

1. Liang C. C. Electrical conductivity of $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system / C.C. Liang // J. Electrochem. Soc. – 1973. – V. 120 – p. 1289 – 1295.
2. Uvarov N. Affect of morphology and particle size on the ionic conductivities of composite solid electrolytes / N. Uvarov, V. Susupov, V. Sharama, K. Shukla // Solid State Ionics. – 1992. – V. 51 – p. 41 – 42.
3. Nagarch R.K. Transport property and structural characterization studies on $(1 - x)[0,75 \text{AgJ}:0,25\text{AgCl}]:x\text{TiO}_2$ conducting composite electrolyte system / R.K. Nagarch, R. Kumar, R. Agrawal // J. Non-Crystalline Solids. – 2006. – V. 352 – p.450 – 457.

4. Хенней Н. Химия твердого тела / Н. Хенней. – М.: Мир, 1971. - 118 с.
5. Коваленко І.В. Нанодисперсний SnO₂: синтез та електрохімічне відновлення в апротонних електролітах / І. В. Коваленко, Л. В. Черненко, С. А. Хайнаков // Наук. вісник Чернівецького ун-ту. – 2008. – Вип. 399-400 – с.113-115.

References

1. Liang C. C. (1973) Electrical conductivity of LiI – Al₂O₃ system. *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1289 – 1295 [in English].
2. Uvarov N., Susupov V., Sharama V., Shukla K. (1992) Affect of morphology and particle size on the ionic conductivities of composite solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 51, 41 – 42 [in English].
3. Nagarch R., Kumar K., Agrawal R. (2006) Transport property and structural characterization studies on (1 – x)[0,75 AgI;0,25AgCl]:xTiO₂ conducting composite electrolyte system. *J. Non-Crystalline Solids*, 352, 450 – 457 [in English].
4. Haney N. *Himia tverdogo tela* [Chemistry of Solid State]. Moskva: Izdatelstvo Mir, 1971, 118 p [in Russian].
5. Kovalenko I.V. Chernenko L. V., Khaunakov S. (2008) *Nanodispersniy SnO₂: sintez ta electrochimichne vidnovlennya v aprotonuch electrolitah* [Nanodispersnyimi SnO₂: synthesis and electrochemical reduction in aprotic electrolytes]. *Scientific Bulletin of Chernivtsi University*, 399-400, 113-115 [in Ukrainian].

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И ДИСПЕРСНОСТИ ТВЕРДЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ TiO₂ и SnO₂ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ ЛЫСИН В.И.¹, КОВАЛЕНКО И.В.¹, МАКЕЕВА И.С.²

¹Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» (НТУУ «КПИ»)

²Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Установление влияния на электропроводность ионной системы – литий, калий ацетатной эвтектики - наполнениями наноразмерными диоксидом титана разной морфологии и диоксидом станума.

Методика. Для получения диоксида титана использовался порошок титана металлического марки ПТХ-6-1 с размерами частиц 0,088 – 0,06 мкм. Для окисления титана использовались нитраты калия и натрия марки «ХЧ», взятые в эквимолярном соотношении в избытке 10 мас.% относительно стехиометрии реакции. Для активирования поверхности титана применялся гидрофторид аммония NH₄·HF марки «ЧДА». Нанодисперсный SnO₂ был получен в нитратной эвтектике с SnCl₂·2H₂O без активирования поверхности. Для измерения электропроводности солевых систем использовалась ячейка с коаксиальными платиновыми электродами. Данные по электропроводности были получены при использовании измерителя иммитанса В7 – 14 на частоте переменного тока 10 кГц.

Результаты. Исследование эффекта дисперсного наполнения наноразмерным диоксидом титана солевой системы в жидком и твердом состояниях показало принципиальную возможность применения твердофазного диэлектрического наноматериала как наполнителя в ионных системах с целью повышения их электропроводности. Установлена существенная разница в возникновении эффекта повышения электропроводности с введением нано- и микроразмерного диоксида титана в солевую систему: при 160°С эффект проявляется на 3 порядка сильнее при введении 10 мас.% нано-TiO₂ (3-D морфологии) в литий, калий-ацетатную эвтектику. Введение в

солевою системою нанорозмерного SnO_2 не приводить до суттєвого збільшенню електропровідності внаслідок агломерації частинок оксиду.

Научна новизна. Вперше показано вплив морфології та природи нанодисперсного наповнювача на електропровідність та переохлодження іонних систем: SnO_2 та TiO_2 1D-морфології підвищують електропровідність систем тільки в твердому стані та не викликають їх переохлодження в порівнянні з нано- TiO_2 3D-морфологією, введення якої в іонну систему суттєво збільшує її електропровідність як в рідкому, так і в твердому стані, а також сприяє переохлодженню.

Практична значимість. Створення композитних іонних систем, які знаходять своє застосування як електроліти в енергоперетворюючих пристроях.

Ключові слова: композитні електроліти, електропровідність, нанорозмерні матеріали.

THE EFFECT OF MORPHOLOGIES AND DISPERSION OF SOLID FILLERS TiO_2 AND SnO_2 ON ELECTROCONDUCTIVITY OF SALT SYSTEMS LYSIN V. I.¹, KOVALENKO I. V.¹, MAKYEYEVA I. S.²

¹National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

²Kiev National University of Technologies and Design

Purpose. The aim of work lies in determination the effect of nano- TiO_2 (in different morphologies and dispersion) and nano- SnO_2 filling on electroconductivity of ionic system Li,K-acetate eutectic.

Methodology. The metallic titanium powder (ПХТ-6-1) with particles size 0,088 – 0,06 mm was utilized for synthesis of titanium dioxide. Potassium and sodium nitrates of “ХЧ” mark in equimolar equation with 10 mass.% excess to stoichiometry of reaction were used. Ammonium hydrofluoride NH_4FHF („ЧДА”) was applied for titanium surface activation. Nano- SnO_2 was synthesized from $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in nitrate melt without surface activation. The cell with platinum coaxial electrodes was used for electroconductivity measurements of salt systems. Electroconductivity data were obtained using immitance measurer B7-14 on AC-frequency 10 kHz.

Findings. The investigation of disperse filling by nano- TiO_2 the salt system in liquid and solid states shows the principle possibility to apply the solid dielectric nanomaterial as a filler in ionic systems for their electroconductivity increasing. The sufficient distinction in effects of electroconductivity increasing at nano- and micro-sized TiO_2 adding to salt system was determined: at 160°C the effect takes place in 3 orders higher at adding the 10 mass % of nano- TiO_2 (3D morphology) to lithium, potassium-acetate eutectic. The filling of salt system by nanosized SnO_2 not causes the sufficient increasing of electroconductivity due to the oxide particles agglomeration.

Originality. The influence of morphology and nature of nano-disperse filler on electroconductivity and supercooling for ionic systems was firstly shown. SnO_2 i TiO_2 (1D-morphology) increase the electroconductivity of systems only in solid state and not causes the supercooling in distinguish from nano- TiO_2 (3D-morphology), which adding to ionic system sufficiently increases it electroconductivity in solid and molten states, causing the supercooling.

Practical value is in creation of composite ionic systems, which find their applying as electrolytes in energy-converting devices.

Keywords: composite electrolytes, electroconductivity, nano-sized materials.