

УДК 546.882

І.В. Коваленко, В.І. Лисін, О.О. Андрійко

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМ З НЕПРОВІДНИМИ
ОКСИДНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ**

In this paper, we analyze the body of scientific data on the effect of disperse filling of salt systems by oxide materials. Emphasized here is the nano-sized TiO_2 as a disperse filler. The experimental data shows that the 5,9 V electrochemical window of pure and filled ionic liquid $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ with the increased (to 30 %) electrical conductivity is stable. Such windows allow $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ filled by nano-sized TiO_2 to be used with very strong reducing and oxidizing electrode agents, yielding high cell voltage. Additionally, we consider various models for the disperse filling effect and discuss this effect on supercooling and glass transition.

Вступ

Більшість досліджень з дисперсного наповнення, описаних у науковій літературі, присвячена вивченню сумішей іонних провідників з дрібнодисперсними оксидами, такими як Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , з метою створення композитних електролітів, іонна електропровідність яких вища, ніж в індивідуальних речовинах, що утворюють композит. Композитні електроліти – це гетерогенні твердофазові системи, які мають іонну електропровідність.

Першою такою системою була досліджена Ч.Ч. Ліангом суміш $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ з максимумом електропровідності при молярній концентрації Al_2O_3 40 % [1, 2]. У цій системі було встановлене підвищення електропровідності більш, ніж на три порядки. В подальших працях різних авторів відзначено аномальне збільшення електропровідності в системах $\text{CuCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [3], $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AgI}-\text{SiO}_2$ [4], $\text{AgCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AgCl}-\text{SiO}_2$, $\text{HgI}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [5]. Аналогічний ефект було встановлено в системах $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{BaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (максимум електропровідності відповідав молярній концентрації дисперсної фази 10–40 %) [5].

Відносне збільшення електропровідності для вказаних вище композитів становить 10– 10^3 разів. Тобто твердий електроліт, що містить диспергований іншою фазою (дисперсоїдом) іонний провідник, проявляє істотне підвищення електропровідності порівняно з чистим іонним провідником.

Композитні електролітні системи, які є особливим класом твердотільних іонних матеріалів, привертають в останні роки значну увагу завдяки їх можливому технологічному застосуванню в хімічних джерелах струму з твердим електролітом, паливних елементах, сенсорах тощо [6, 7].

Крім названих вище оксидних матеріалів, у літературі описуються також дисперсні наповнювачі Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 [8–11].

Одержуються композитні системи однорідним змішуванням твердих компонентів вологим або сухим методом. За вологим методом композити одержуються після висушування пасти, яка складається з компонентів, змішаних з водою або метанолом [1]. Сухий метод базується на механічному перемішуванні компонентів. Із суміші при певному тиску пресуються таблетки, які потім спікаються [12]. З метою одержання надійного контакту іонний провідник–ізолятор використовується також метод вакуумного наплення [3]. Розмір частинок ізолятора при цьому має становити приблизно 0,01 мкм.

Структурні дослідження, проведені методами рентгенівської та нейтронної дифракції, демонструють наявність у деяких композитах нової високо-провідної фази, яка локалізується в певному шарі на поверхні розділу між фазами іонного провідника та ізолятора-наповнювача [13].

Останніми роками ефект дисперсного наповнення діоксидом титану сольових систем привертає увагу багатьох дослідників. Цей дисперсний наповнювач є діелектриком, але, згідно з останніми публікаціями, при введенні в полімерні матеріали і галогеніди аргентуму TiO_2 являє собою перспективний наповнювач для подібних систем з точки зору створення нових електрохімічних пристроїв з композитними електролітами [11, 14].

Постановка задачі

Дослідження спрямоване на визначення перспективності використання дрібнодисперсних оксидних матеріалів (а саме TiO_2) як напо-

внювачів сольових систем при створенні електрохімічних пристроїв нового типу на основі огляду основних експериментальних результатів у сфері одержання і дослідження фізико-хімічних властивостей композитних систем з різними дисперсоїдами.

TiO₂ як перспективний наповнювач при створенні композитних електродів

Останнім часом іонні органічні пластичні кристали почали розглядатись як потенційні електродити в твердотільних електрохімічних пристроях завдяки досить високій іонній провідності і пластичним механічним властивостям [15, 16]. Додавання нанорозмірних частинок TiO₂ до полімерної матриці може бути способом підвищення електропровідності подібних іонних органічних систем до значень, характерних для рідких електродитів [17–19]. Було показано, що наповнювач знижує здатність до кристалізації напівкристалічного електродиту на основі поліетиленоксиду (ПЕО), що частково пояснює підвищення електропровідності. Крім того, було встановлено, що додавання керамічних частинок наповнювача до безводних електродитів може підвищити електропровідність майже на порядок. Цей ефект пояснюється посиленням дисоціації солі на поверхні частинок наповнювача [20].

Введення нанорозмірного TiO₂ в пластичні кристали етилметилпіролідініум бис(трифлуорметансульфоніл)амід (P₁₂TFSA) було досліджено методами диференційної скануючої калориметрії (ДСК) і кондуктометрії. Термічна поведінка пластичних кристалів як функція вмісту нанорозмірного TiO₂ свідчить про те, що частинки наповнювача дещо знижують температуру плавлення при їх високих концентраціях, але не понижують кристалічність матеріалу. Крім того, додавання наповнювача підвищує здатність кристалів залишатись у стані метастабільних фаз навіть при низьких температурах. Електропровідність підвищується більше ніж на один порядок при граничному масовому вмісті наповнювача 10 % [14].

Дослідження транспортних властивостей і структури здійснювалося в новій Ag⁺-провідній композитній електродитній системі [11]. Система (1 - x)[0,75AgI:0,25AgCl]:xTiO₂, де 0 < x < 0,5, була синтезована методами загартовування і повільного охолодження. Компонент TiO₂ диспергувався в різній кількості в заморожену (0,75AgI:0,25AgCl) змішану систему.

Система з x = 0,1 проявляє найвищу електропровідність при кімнатній температурі. Композитна система 0,9[0,75AgI:0,25AgCl]:0,1TiO₂ була синтезована при різному часі витримки дисперсоїду в розплаві методом загартовування. Вона проявляє оптимальну електропровідність при 20-хвилинній витримці (~1,4·10⁻³ См/см). Були досліджені температурна і частотна залежності електропровідності від температури. Для всіх складів системи було розраховано енергію активації електропровідності, мінімальне значення якої становило 0,09 еВ для системи з x = 0,1, що свідчить про відносно легке Ag⁺-іонне транспортування при такому складі системи. Також було зроблено висновок, що система, синтезована загартовуванням, проявляє кращі транспортні властивості, ніж одержана при повільному охолодженні (2,94·10⁻⁴ См/см).

Дослідження електропровідності наповненої нанорозмірним (50 нм) і мікророзмірним (20 мкм) TiO₂ літійо/калій-ацетатної евтектики було проведене в роботі [20]. Показано, що нанодисперсний TiO₂ підвищує електропровідність системи як в рідкому, так і в твердому станах. Цей ефект можна віднести до специфічного прояву фізико-хімічних властивостей наповнювачів з нанорозмірними частинками.

При температурах, близьких до кімнатної, значення електропровідності системи, оптимально наповненої нанорозмірним і мікророзмірним TiO₂, становить 10⁻⁵–10⁻⁶ См/см, що приблизно на 2 порядки перевищує електропровідність ненаповненої сольової системи при цій температурі, а відносно зростання провідності більше в три рази у випадку застосування нанодисперсного наповнення порівняно з мікродисперсним. Характерним для систем з цими наповнювачами є підвищення електропровідності в твердому стані при зниженні температури. Поки що остаточне пояснення цьому ефекту дати не можливо. Можна лише припустити, що зниження температури веде до зміни механізму електропровідності внаслідок створення, завдяки введеному TiO₂, додаткової кількості дефектів (вакансій) в структурі сольової матриці і здійснення іонного перенесення по цих вакансіях, при цьому енергія активації перенесення іонів зменшується. Подібне пояснення наводиться в літературі при розгляді електропровідності в твердому стані наповненого хлориду калію [21].

Найбільший ефект наповнення спостерігається при температурах, трохи нижчих від температури кристалізації (таблиця).

Таблиця. Електропровідність Li, K/CH₃COO⁻-евтектики з різним наповненням при 433 К

Масова концентрація TiO ₂ , %	Електропровідність евтектики з наповнювачем TiO ₂ (розмір зерна 20 мкм), См/см	Електропровідність евтектики з наповнювачем TiO ₂ (розмір зерна 50 нм), См/см
0	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
4,5	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
7,2	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
10,0	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
13,6	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

З даних таблиці видно, що дисперсність системи істотно впливає на величину питомої електропровідності, збільшуючи її приблизно на 3 порядки. Ефект підвищення провідності внаслідок збільшення дисперсності спостерігається і при інших температурах, хоча і не так істотно.

Підвищення електропровідності розплаву, що містить ацетат літію, при додаванні нано-TiO₂ може бути пояснене структурними особливостями ацетату. Останній є сильно асоційованою рідиною з низькою концентрацією вільних іонів. При додаванні твердого наповнювача асоціати руйнуються завдяки міжфазовій взаємодії, що веде до зростання числа частинок, які беруть участь в іонному переносі. В результаті виникає область концентрацій твердого наповнювача, де має місце підвищення електропровідності системи.

Результати, одержані в розплаві ацетатної евтектики, підштовхнули авторів [20] до висновку про можливість підвищення електропровідності іонних рідин введенням у них нанодисперсного наповнювача.

Як рідку матрицю було використано іонну рідину (IP) N-метил-N-бутилпіролідініум бис(трифлуорметансульфоніл)імід (PYR₁₄TFSI). Нанодисперсний TiO₂ був синтезований у нітратних розплавах за методикою, розробленою в [22]. Політерми питомої електропровідності системи IP–нано-TiO₂ наведені на рис. 1. Вигляд політерм говорить про те, що розподіл за розміром частинок синтезованого TiO₂ досить широкий. При низьких температурах достатня кількість великих частинок перебуває у зваженому стані завдяки вищій в'язкості іонної системи. Ці частинки блокують провідність рідини, тому ефект виявляється слабкішим. При підвищенні температури, а отже – зниженні в'язкості сис-

теми, седиментація великих частинок посилюється і основний внесок в ефект роблять дрібніші частинки, які залишаються у стані завісання, що веде до зростання електропровідності.

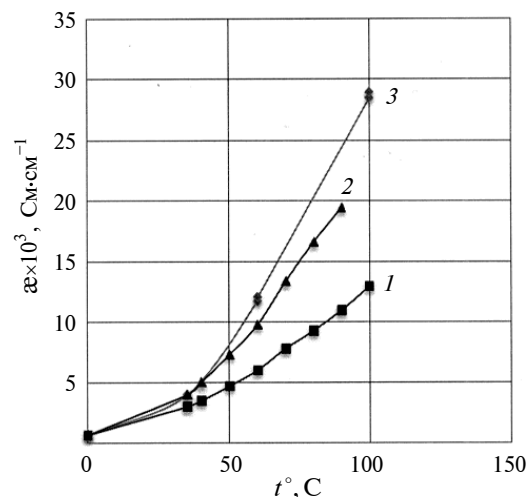


Рис. 1. Політерми електропровідності (α) IP з різними домішками нанорозмірного TiO₂, синтезованого з нітратних розплавів: 1 – чиста IP; 2 – IP з масовим вмістом TiO₂ 1%; 3 – IP з масовим вмістом TiO₂ 1,5 %

При використанні нанорозмірного TiO₂ з приблизно однаковим розміром частинок (40 нм) фірми ALDRICH ефект збільшення електропровідності IP (в середньому на 30 %) спостерігається в інтервалі температур від кімнатної до 363 К. При більш високих температурах ефект не проявляється.

Отже, введення нанодисперсного наповнювача в IP підвищує загальну електропровідність системи, що може бути використано при створенні електролітів нового типу для енергоперетворювальних систем. Цей висновок підтверджується даними електрохімічних досліджень наповнених і ненаповнених IP [20]: “електрохімічне вікно” при введенні нанодисперсного TiO₂ істотно не зменшується (~ 5,9 В).

Основні фактори, які зумовлюють збільшення іонної провідності композитів

Основними чинниками, які впливають на електропровідність композитних систем, є такі.

1. *Температура.* Збільшення електропровідності композита відносно чистих фаз більш яскраво виражене при низьких температурах. Енергія активації електропровідності композита нижча, ніж у вихідній фазі іонного провід-

ника. Як правило, провідності композитів і відповідних чистих речовин у більшості систем, таких як AgCl-SiO_2 [5], $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ [1, 2], $\text{CuCl-Al}_2\text{O}_3$ [3], стають практично однаковими при високих температурах. Винятком є композити $\text{CaF}_2\text{-CeO}_2$ [5], у яких спостерігається злам на кривій температурної залежності електропровідності. На всій дослідженій температурній області електропровідність цих композитів була вищою, ніж у чистого CaF_2 . Сюди ж можна віднести систему $\text{PYR}_{14}\text{TFSI-TiO}_2$ [20] з широким розподілом за розміром частинок дисперсної фази.

2. *Концентрація дисперсного наповнювача.* Максимум іонної провідності композитів спостерігається при певній концентрації інертної фази. На відміну від композитів, що містять гідратований оксид алюмінію, в композитах з попередньо висушеним Al_2O_3 відносно збільшення електропровідності незначне. Таким чином, не виключена важлива роль гідроксид-іонів у композиті.

3. *Розмір зерна дисперсного наповнювача.* Електропровідність композита сильно залежить від розміру частинок дисперсної фази. Електропровідність зменшується зі збільшенням розміру частинок. Максимальне для даної концентрації дисперсного наповнювача збільшення електропровідності спостерігається в композитах з найбільш дрібними частинками, що можна пов'язати з блокуванням великими частинками шляхів для іонної провідності в цих твердих електролітах.

4. *Метод приготування композита.* Композитні електроліти одержуються змішуванням компонентів іонного провідника й ізолятора з подальшим спіканням. Якщо розмір частинок дисперсної фази набагато менший, ніж у іонного провідника, який формує матрицю, то більша частина її розміщується на границях зерен матриці. Показано, що температура, при якій одержано композит, впливає на його електропровідність, яка набуває максимального значення при певній температурі [3].

Вплив дисперсного наповнення на переохолодження і склування сольових систем

При введенні в сольовий розплав невеликих кількостей твердого наповнювача температура склування ($T_{\text{скл}}$) залишається практично незмінною. Далі $T_{\text{скл}}$ починає зростати зі збільшенням концентрації наповнювача до деякої граничної величини. В області "дограничних"

значень концентраційна залежність $T_{\text{скл}}$ добре описується експонентою [23].

Різна дисперсність наповнювача також впливає на $T_{\text{скл}}$. Визначальною тут є величина поверхні наповнювача, оскільки при однаковій поверхні значення $T_{\text{скл}}$ систем з різною концентрацією наповнювача близькі. Таким чином, основним і визначальним в усіх досліджених системах є ефект поверхні, яка викликає збурення в структурі системи і визначає відмінність властивостей "збуреного" і об'ємного скла.

Твердий наповнювач підвищує енергію активації в'язкої течії переохолодженого розплаву, що веде до більш швидкого зростання в'язкості у випадку наповненого розплаву при його охолодженні, і таким чином, склоподібний стан досягається раніше, ніж при відсутності наповнювача. Подібна поведінка переохолодженого розплаву і викликає зростання його температури склування [23].

Підвищення $T_{\text{скл}}$ розплаву веде до збільшення відношення температури склування до температури плавлення, що свідчить про зростання склоутворювальної здатності розплаву і дає можливість одержувати скло з розплавів, що не мають здатності склуватись.

Вивчення термодинамічних властивостей гетерофазних сольових систем показує, що при введенні наповнювача, температура кристалізації гетерофазного скла змінюється симбатно з температурою склування. При досягненні граничних значень $T_{\text{скл}}$ кристалізація в системі не відбувається ні при нагріванні скла, ні при охолодженні розплаву [23].

Порівняння електропровідності наповнених і ненаповнених сольових систем з однаковим складом сольової фази дає змогу зробити висновок, що загальним для гранично наповнених систем є відповідність їх температурних залежностей електропровідності рівнянню Арреніуса: залежності $\ln \sigma \sim -1/T$ мають лінійний характер. Характерним для температурної залежності електропровідності гетерофазних систем з різним вмістом наповнювача є поступовий її перехід від властивої ненаповненій сольовій системі до гетерофазової з граничним наповненням. Для проміжних складів системи існують дві характерні ділянки на кривій Арреніуса: низькотемпературна ділянка, яка має лінійний вигляд, що свідчить про сталість енергії активації електропровідності в даній області температур, і високотемпературна ділянка, що

має вигляд, характерний для всіх розплавів, які переохолоджуються (рис. 2).

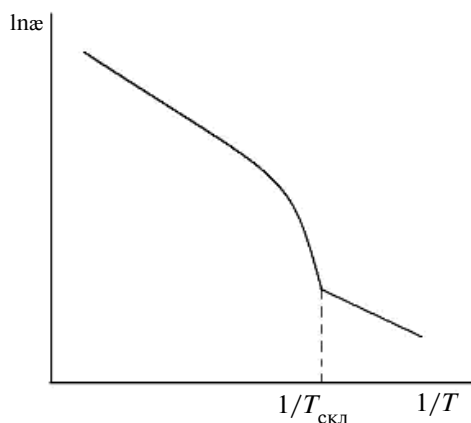


Рис. 2. Типовий вигляд політерми електропровідності (σ) композита сольова система–дисперсний наповнювач проміжної області складів у напівлогарифмічних координатах

Особливо треба відзначити злам на кривій Арреніуса під час переходу від низькотемпературної ділянки до високотемпературної. В межах похибки вимірювань злам політерми відповідає температурі склування наповненої системи.

При розгляді ізотерм електропровідності систем можна умовно виділити три області: власне розплав; область, нижча температури рівноважної кристалізації – переохолоджений розплав; тверда фаза. При переході в переохолоджений стан для електропровідності гетерофазних систем властиві S-подібні ізотерми, а в області температур, нижчих температури склування, вже реалізується ізотерма з чітко вираженим максимумом провідності, який відпові-

дає граничному наповненню. Аналіз ізотерм провідності систем сіль–твердий наповнювач у твердофазній області дав змогу оцінити оптимальну товщину поверхневого, або “збуреного”, шару, який відповідає максимальній величині електропровідності. Розрахунок на основі простих геометричних міркувань показав, що обчислене значення розмірів цього шару становить 1,5–1,8 мкм [23]. Цікаво, що ця величина збігається з оцінкою розмірів кластерів у сольовому розплаві та твердому тілі, здійсненою в [24].

Висновки

Аналіз розглянутих літературних даних з дослідження фізико-хімічних властивостей композитних систем з непровідними твердофазовими наповнювачами показав доцільність використання як дисперсоїдів нанорозмірних оксидних матеріалів. Такі матеріали, зокрема TiO_2 , на відміну від наповнювачів, з меншою дисперсністю підвищують іонну провідність композита навіть з рідким дисперсійним середовищем, що зумовлено специфічністю властивостей наноматеріалів. При цьому їх введення в сольову систему практично не впливає на величину “електрохімічного вікна” електроліту, підвищуючи його електропровідність. Це дає можливість зробити висновок, що композитні іонні провідники являють собою перспективний клас електролітів нового типу. Відомості про фізико-хімічні властивості цих електролітів досить обмежені, тому для їх вивчення необхідне проведення подальших експериментальних і теоретичних досліджень композитів.

1. *Cathode material for solid state ionics*: Pat. 3713897 US. / C.C. Liang. – 1973.
2. *Liang C.C.* Conduction characteristics of the Lithium Iodide–Aluminium Oxide Solid electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – **120**, N 3. – P. 1289–1295.
3. *Jow T., Wagner J.B.* The Effect of Dispersed Alumina Particles on the Electrical Conductivity of Cuprous Chloride // *Ibid.* – 1979. – **126**, N 11. – P. 1963–1972.
4. *Shahi K., Wagner J.B.* Enhanced electrical transport in multiphase systems // *Solid State Ionics.* – 1981. – **3-4**. – P. 295–299.
5. *Effect of morphology and particle size on the ionic conductivities of composite solid electrolytes* / N. Uvarov, V. Iusupov, V. Sharama, K. Shukla // *Ibid.* – 1992. – **51**. – P. 41–52.
6. *Chandra S.* Super Ionic Solids. Principles and Application. – Amsterdam: North Holland, 1981. – 176 p.
7. *Lasker A.A., Chandra S.* Super Ionic Solids and Solid Electrolytes. – N.Y.: Recent Trends, 1989. – 96 p.
8. *Синтез та властивості нанорозмірного діоксиду титану як дисперсного наповнювача сольових систем* / В.І. Лусін, В.Г. Хоменко, О.І. Мілованова, І.В. Коваленко // *Вісник Київського нац. ун-ту технологій та дизайну*: 36. наук. праць. – 2010. – № 4. – С. 135–141.
9. *Shahi K., Wagner J.B.* Ionic Conductivity and Thermoelectric Power of Pure and Al_2O_3 -Dispersed AgI // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. – **128**, N 1. – P. 6–13.
10. *Poulsen F.W.* Transport-Structure Relation in Fast Ion and Mixed Conductor. – Roskilde: Risó National Lab., 1985. – 67 p.

11. *Nagarch R.K., Kumar R., Agrawal R.C.* Transport property and structural characterization studies on $(1-x)[0.75\text{AgI}:0.25\text{AgCl}]:x\text{TiO}_2$ conducting composite electrolyte system // *J. Non-Crystalline Solids*. – 2006. – **352**. – P. 450–457.
12. *Fecht H.-J.* Nanostructure formation by mechanical attrition // *Nanostruct. Mater.* – 1995. – **6**, N 1-4. – P. 33–42.
13. *Oxygen ion conduction in ternary zirconia mixtures: Effect of SrO on MgS* / F.W. Poulsen, J.B. Bilde-Sørensen, K. Ghanbari-Ahari G.G. Knab // *Solid State Ionics*. – 1990. – **40**. – P. 947–951.
14. *The “Filler-effect” in organic plastic crystals: Enhanced conductivity by the addition of nano-sized TiO_2* / J. Adebahr, N. Ciccossillo, J. Shekibi, D.R. MacFarlane // *Ibid.* – 2006. – **177**. – P. 827–831.
15. *MacFarlane D.R., Huang J.H., Forsyth M.* Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries // *Nature*. – 1999. – **402**. – P. 792–794.
16. *Alarco P.J., Abu-Lebdeh Y., Ravet N. Armand M.* Lithium conducting pyrazolium imides plastic crystals: a new solid state electrolyte matrix // *Solid State Ionics*. – 2004. – **172**, N 1-4. – P. 53–56.
17. *Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries* / F. Crose, G.B. Appetechi, L. Persi, B. Scrosati // *Nature*. – 1998. – **394**. – P. 456–459.
18. *Appetecchi G.B., Passerini S.* PEO-carbon composite lithium polymer electrolyte // *Electrochim. Acta*. – 2000. – **45**, N 13. – P. 2139–2145.
19. *New lithium-based polyethylene oxide-glass solid electrolytes* / P. Musterelli, E. Quartarone, C. Tomasi, A. Magistris // *Solid State Ionics*. – 1996. – **86**. – P. 347–351.
20. *The effect of Disperse filling by Nano-sized TiO_2 of Salt Systems* / V.I. Lisin, I.V. Kovalenko, V.V. Khomenko, O.I. Milovanova // *Int. Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O. Chuiko. “Modern Problems of Surface Chemistry and Physics”*, 18–21 May 2010. – K.: National Academy of Sciences of Ukraine, 2010. – P. 197–198.
21. *Хенней М.В.* Химия твердого тела. – М.: Мир, 1971. – 220 с.
22. *Коваленко І.В.* Синтез та фізико-хімічні властивості нанодисперсних оксидів титану, стануму, танталу: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – К., 2009. – 127 с.
23. *Косов Ю.В.* Физико-химические свойства переохлаждающихся солевых расплавов, содержащих карбоксилат, тиоцианат и нитрат-ионы: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – К., 1989. – 132 с.
24. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. – М.: Изд. АН СССР, 1945. – 424 с.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
8 вересня 2010 року