

УДК 546.882

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОГО НАПОВНЕННЯ СОЛЬОВИХ СИСТЕМ НА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

В. Лисін¹, О. Мустяца², І. Коваленко¹

¹Національний технічний університет України „КПІ”,
пр. Перемоги 37, 03056 Київ, Україна
e-mail: dana_ecology@ukr.net

²Національний транспортний університет,
вул. Суворова, 1, 01010 Київ, Україна

Досліджено вплив дисперсних наповнювачів (TiO₂, BN, Al₂O₃ та ін.) на фізико-хімічні й електрохімічні властивості карбоксилатних систем та іонної рідини. Збільшення електропровідності сольових систем у разі введення в них дисперсного наповнювача пов'язують зі зниженням здатності до кристалізації, руйнуванням асоціатів завдяки міжфазовій взаємодії, що веде до посилення дисоціації солі на поверхні частинок наповнювача. Підвищення температури склування T_c в разі введення наповнювача веде до збільшення параметра $K = T_c/T_{пл}$, що пояснює шораз більшу склоутворювальну здатність композитного розплаву і дає змогу одержувати скло з розплавів, які не здатні до склування.

Ключові слова: дисперсне наповнення, склування, електропровідність.

З погляду застосування в літєвих хімічних джерелах струму, які працюють у широкому діапазоні температур, важливим є вивчення фізико-хімічних властивостей сольових розплавів і скла, оскільки під час переходу розплав–скло фізико-хімічні властивості змінюються плавно і може бути досягнутий ширший температурний інтервал, що охоплює навіть кімнатні температури.

Наша мета – визначення перспективності використання дрібнодисперсних матеріалів як наповнювачів сольових систем для підвищення склоутворювальної здатності карбоксилатних розплавів і збільшення їхньої електропровідності й електропровідності іонних рідин.

Загальною і характерною особливістю вивчених об'єктів є орієнтація на скло і розплави літєвмісних солей, які мають складний (карбоксилатний) аніон. Низькі температури плавлення і склування полегшують їхнє практичне використання, а також застосування комплексу традиційних і сучасних методів дослідження.

Солі для досліджень одержували перекристалізацією реактивів, які є у продажу, кваліфікації „ч.д.а.” або „ч” з водних розчинів. Температури склування визначали з даних диференційного термічного аналізу (ДТА). Електропровідність вимірювали в кварцовій комірниці з платиновими коаксіальними електродами в атмосфері аргону на частоті змінного струму 10 кГц з використанням високочутливого (до 1 мСм) вимірювача імітансу Е7-14. Вольт-амперні характеристики знімали з використанням потенціостата VMP – 3. В'язкість вимірювали в капілярному віскозиметрі в інертному середовищі. За розплавами з відомою в'язкістю визначали константу приладу. Калібрували за нітратами калію і натрію.

Часто як критерій склоутворювальної здатності розплавів і стабільності скла використовують співвідношення Каузмана [1]: $K = T_c/T_{пл}$, де T_c і $T_{пл}$ – температури склування і плавлення, відповідно. У простішому випадку $K = K_0 = 2/3$. З'ясовано, що чим більша відмінність K від K_0 , тим більша здатність розплаву до переохолодження і склування.

Для всіх складів вивчених бінарних сольових систем, які мають $K > 2/3$, склоутворення є загальним. Утворення в сольових системах хімічних сполук, що мають $T_{пл}$ вище, ніж у деяких евтектичних складів, завжди зменшує K і перешкоджає утворенню стійкого скла.

Дослідження склоутворення в тонких плівках дало змогу зробити висновок про суттєвий вплив поверхні поділу фаз на властивості скла, що виявляється в збільшенні T_c порівняно з T_c об'ємного зразка. Створення розвиненої міжфазової межі веде до одержання скла з іншими властивостями цього досягають уведенням дрібнодисперсного наповнювача. У разі невеликих домішок у сольовий розплав твердого наповнювача (BN , Al_2O_3 , CaF_2 , TiO_2) T_c є майже сталою. Зі збільшенням вмісту наповнювача T_c починає підвищуватися до деякого граничного значення, яке перебуває у відповідності зі значеннями T_c , одержаними для тонких плівок (табл. 1). Різна дисперсність наповнювача також впливає на T_c скла. Визначальним тут є значення поверхні наповнювача, оскільки за однакової поверхні T_c скла з різним вмістом наповнювача близькі.

Таблиця 1

Температури склування ненаповненого скла (1), концентрація та питома поверхня наповнювача гетерофазового скла (2) і плівок (3)

Сольова система	$T_c, ^\circ C$			Концентрація наповнювача, об. %			Питома поверхня m^2/g
	1	2	3	5 мкм	10 мкм	50 мкм	
Li,Cs/CH ₃ COO	53	142	134	18	29	42	97
Li/CH ₃ COO ₂ HCOO	129	158	155	15	24	38	105
Li/SCN,HCOO	74	149	147	17	28	37	104

Застосування наповнювачів з різною хімічною природою не веде до помітних відмінностей у властивостях системи, що зазнає склування, тобто основним і визначальним у всіх досліджених системах є вплив міжфазової межі, яка зумовлює зміну міжіонних взаємодій у склі і визначає різні властивості “збуреного” і об'ємного сольового скла.

Для повної характеристики властивостей розраховано енергії активації в'язкої течії наповнених сольових розплавів (табл. 2).

Порівняння отриманих значень $E_{\eta(r)}$ з визначеними для ненаповненого скла E_{η} засвідчує, що твердий наповнювач підвищує енергію активації в'язкої течії сольових розплавів.

Таблиця 2

Енергія активації в'язкої течії ненаповнених E_{η} та гетерофазних $E_{\eta(r)}$ сольових систем

Сольова система	E_{η} , кДж/моль	$E_{\eta(r)}$, кДж/моль
Li/CH ₃ COO	23,2	29,3
Li,K/CH ₃ COO	16,7	21,5

Підвищення енергії активації призводить до того, що зі зниженням температури в'язкість зростає швидше для гетерофазного скла, тому склоподібний стан виникає за значно вищих температур, ніж без наповнювача. Тому подібна поведінка переохолодженого сольового розплаву сприяє підвищенню його температури склування.

Підвищення T_c скла веде до збільшення параметра K , що пояснює щораз більшу склоутворювальну здатність композитного розплаву, відкриває можливості одержувати скло з розплавів, які не мають властивості зазнавати склування.

Уведення в сольовий розплав твердої фази (діелектрика) з мікрометричним розміром частинок знижує електропровідність розплаву внаслідок звичайного ефекту розведення. Енергія активації провідності в цьому разі є сталою, а це означає, що вираженого впливу наповнювача нема. Однак, у разі поступового охолодження починають виявлятися відмінності між простими і наповненими системами. Порівняння електропровідності наповненого і ненаповненого сольового скла з однаковим складом сольової фази засвідчує, що утворення гетерофазового скла в разі граничного наповнення супроводжується зміною температурної залежності електропровідності і для всього дослідженого скла відповідає рівнянню Арреніуса, яке завжди підтверджується для кристалічних суперіоніків. Інакше кажучи, формується нове скло, яке має свої міжіонні взаємодії і притаманну йому сталу температуру склування.

Для псевдобінарної системи розплав–твердий наповнювач характерна нелінійна зміна електропровідності від концентрації твердого наповнювача, унаслідок чого можна виділити три ділянки на ізотермах: 1 – власне розплав; 2 – ділянка нижче температури рівноважної кристалізації – переохолоджений розплав; 3 – скло. У ділянці власне розплаву ізотерми наповнених і ненаповнених систем мають схожий вигляд – вони вигнуті до осі складів. У разі переходу в переохолоджений стан для електропровідності гетерофазових систем характерні S-подібні ізотерми, а в ділянці температури нижче T_c вже реалізується ізотерма з чіткою вираженим максимумом провідності, який відповідає “граничному” наповненню.

Ступінь дисперсності наповнювача суттєво впливає на фізико-хімічні властивості сольових систем [3]. Цей вплив досліджено на прикладі літій-калій-ацетатної евтектики з мікророзмірним і нанорозмірним TiO_2 як наповнювачем. Нанорозмірний (30–50 нм) TiO_2 синтезований у нітратному розплаві (натрій-калієва евтектика) під час уведення в нього порошку металевого титану, обробленого попередньо $NH_4F \cdot HF$ для активації поверхні [2]. Це метод синтезу можна розглядати як універсальний для одержання оксидних наноматеріалів. Експериментальні дані електропровідності композитної системи $Li,K/CH_3COO-TiO_2$ наведені в табл. 3 [3].

Таблиця 3

Електропровідність сольових систем $Li,K/CH_3COO$
з різною кількістю наповнювача (при 160 °C)

Вміст TiO_2 , ваг. %	Електропровідність сольової системи, що наповнена 20 мкм TiO_2 , См/см	Електропровідність сольової системи, що наповнена 50 нм TiO_2 , См/см
0	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
4,53	-	$8,0 \cdot 10^{-6}$
7,25	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
9,97	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
13,6	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

З табл. 3 бачимо, що дисперсність наповнювача суттєво впливає на значення електропровідності сольової системи. Таке ж значне підвищення електропровідності зі збільшенням ступеня дисперсності простежується і за інших температур. Крім того, у разі додавання нанодисперсного TiO_2 в розплав ацетатної евтектики теж зафіксовано підвищення електропровідності, що не відбувається у випадку використання мікророзмірного TiO_2 . Цей ефект використано в разі наповнення нано- TiO_2 іонної рідини кімнатної температури N-метил-N-бутилпіролідинбіс(трифлуорометансульфоніл)імідом, яка привертає багато уваги як новий електролітний матеріал. У разі введення в іонну рідину 1 мас. % TiO_2 електропровідність зростає при 35 °C на 30 %; при 60 °C – на 100 %; при 100 °C – на 120 %, причому електрохімічні характеристики іонної рідини не погіршилися (“електрохімічне вікно” становить 5,9 В).

Для пояснення зростання провідності в разі введення дисперсного наповнювача в іонну систему створено декілька моделей [3–6], суть яких, головне, зводиться до того, що на міжфазовій межі діелектрика і солі виникає значна кількість вакансій, які сприяють прискоренню іонного перенесення й утворюють певну поверхневу зону підвищеної провідності, збільшуючи аморфізацію іонної системи. Крім того, відбувається руйнування іонних асоціатів завдяки міжфазовій взаємодії, що веде до посилення дисоціації солі на поверхні частинок наповнювача.

Отже, дослідження ефекту дисперсного наповнення нанорозмірним діоксидом титану сольових систем у рідкому і твердому станах засвідчило принципову можливість застосування твердофазового діелектричного наноматеріалу як наповнювача в іонних рідинах з метою підвищення їхньої електропровідності. Зростання електропровідності можна пов'язати з аморфізацією системи в разі введення нано- TiO_2 завдяки руйнуванню “ближнього порядку” рідин. Хоча остаточний висновок щодо цього припущення можна зробити, лише застосувавши спектральні методи дослідження. У разі введення наповнювача електрохімічні характеристики іонної рідини не погіршуються.

Визначено суттєву відмінність у спричиненні ефекту підвищення електропровідності з введенням нано- і мікророзмірного діоксиду титану в сольову систему: при 160 °C ефект виявляється на два порядки сильніше у випадку застосування нано- TiO_2 в літій, калій-ацетатній евтектиці.

Уведення дисперсного наповнювача в сольову систему підвищує T_c і сприяє її переохолодженню та склуванню.

Подібні композитні системи доцільно застосовувати в ході створення енергоперетворювальних пристроїв широкого призначення.

1. *Kauzmann W.* The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures // *Chem. Rev.* 1948. Vol. 43. P. 219–236.
2. *Коваленко І. В.* Синтез та фізико-хімічні властивості нанодисперсних оксидів титану, стануму, танталу: Дис. канд. хім. наук. К., 2009. 127 с.
3. *Lisin V. I., Kovalenko I. V., Khomenko V. G., Milovanova O. I.* The effect of disperse filling by nano-sized TiO_2 of salt systems // *International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O. O. Chuiko. Modern problems of surface chemistry and physics.* Kyiv, 2010. P. 197–198.

4. *Liang C. C.* Electrical conductivity of $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system // *J. Electrochem. Soc.* 1973. Vol. 120. P. 1289–1295.
5. *Uvarov N., Susupov V., Sharama V., Shukla K.* Affect of morphology and particle size on the ionic conductivities of composite solid electrolytes // *Solid State Ionics.* 1992. Vol. 51. P. 41–42.
6. *Maier J.* Surface induced defects as an explanation of the two phase conductivity enhancement // *Proc. Reactivity of Solids.* Oijon, 1984. P. 419–424.

AFFECT OF DISPERSE FILLING ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SALT SYSTEMS

V. Lisin¹, O. Mustiatsa², I. Kovalenko¹

¹*National Technical University of Ukraine “KPI”,
Peremogy Av., 37, 03056 Kyiv, Ukraine
e-mail: dana_ecology@ukr.net*

²*National Transport University,
Suvorova Str., 1, 01010 Kyiv, Ukraine*

Affect of disperse fillers (TiO_2 , BN, Al_2O_3 etc.) on physicochemical and electrochemical properties of carboxylate systems and ionic liquid was investigated. The electroconductivity enhancement of salt systems at disperse filling is connected with decreasing of ability to crystallization, decomposition of associates due to interphase interaction, what leads to increasing of salt dissociation on a surface of filler particles. The increasing of glassforming temperature (T_g) at filler adding leads to increasing of parameter $K = T_g/T_m$ (T_m – melting temperature), what explains the enhancement of glassforming capability of composite melt and gives the possibility to obtain glass from the melts, which have no ability to form the glasses.

Key words: disperse filling, glassforming, electroconductivity.

Стаття надійшла до редколегії 24.05.2015

Прийнята до друку 12.01.2016