

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А.»

Институт Физико-технический

Кафедра Химия и химическая технология материалов

Направление 18.03.01 «Химическая технология»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Исследование электрофизических свойств квазиаморфного
полититаната калия при низких температурах

Студент (ка) Макарова Анна Дмитриевна
курс 4 группа б-ХМТН41

Руководитель

к.т.н., доцент каф. ХИМ

_____ Н.Н. Ковынева

Допущен к защите

Протокол № _____ от « _____ » « _____ » 2020 года

Зав. кафедрой Химия и химическая технология материалов

д.х.н., профессор каф. ХИМ

_____ А.В. Гороховский

Саратов 2020

Целевая установка и исходные данные

Цель работы состоит в определении основных электрофизических свойств квазиаморфного ПТК с различной степенью протонирования в области комнатных и отрицательных температур.

При этом решались следующие задачи:

1. Получение порошков ПТК при различных значениях рН модифицирующей среды и изготовление компактированных образцов.
2. Термический анализ порошков ПТК с различной степенью протонирования.
3. Исследование структуры полученных ППТК методом РФА.
4. Исследование электрофизических свойств полученных ППТК в области комнатных и отрицательных температур.
5. Изготовление макетных накопителей энергии на основе ППТК и определение их характеристик.

Руководитель

доц. каф. ХИМ, к.т.н.

Н.Н. Ковынева

подпись, дата

Основная рекомендуемая литература

1. Ковалева, Д. С. Структура, сорбционные и фотокаталитические свойства протонированных и модифицированных переходными металлами полититанатов калия; ФГБОУ ВО Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. – Саратов, 2016. – 171 с.
2. Molten Salt Synthesis and Characterization of Potassium Polytitanate Ceramic Precursors with Varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ Molar Ratios // T. Sanchez-Monjaras, A. Gorokhovskiy, and Jose I. Escalante-Garci - J. Am. Ceram. Soc., 91 3058–3065 (2008).

РЕФЕРАТ

Ключевые слова: полтитанат калия, протонирование, годографы импеданса, диэлектрическая проницаемость, проводимость, суперконденсатор, термический анализ, рентгеновские дифрактограммы

Объектом исследования является протонированный полтитанат калия.

Цель работы состоит в определении основных электрофизических свойств квазиаморфного ПТК с различной степенью протонирования в области комнатных и отрицательных температур.

В ходе работы были получены порошки протонированного полтитаната калия с различными значениями водородного показателя, изучены их структурные и электрофизические характеристики, а так же выявлено, что протонирование повышает проводимость базового ПТК. Определены зависимости энергии активации от температуры и от степени протонирования.

Представлены результаты исследования протонированного ПТК с применением рентгенофазового анализа, термического анализа, импедансной спектроскопии. Показано, что синтезированные порошки ПТК обладают, по-видимому, преимущественно ионной проводимостью.

Получены следующие научные результаты: обнаружено изменение энергии активации ионной проводимости при нуле градусов, обнаружены скачки электронной проводимости и изменения энергии активации, исследованы зависимости ионной проводимости и термоэффектов от степени протонирования.

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования протонированного полтитаната калия с применением рентгенофазового анализа, термического анализа, установлены изменения структуры полтитаната калия при изменении степени протонирования. Определена зависимость термоэффектов и общего содержания воды в образцах от степени протонирования. Определены электрохимические свойства, показано, что с увеличением кислотности увеличивается проводимость. Установлено, что при отрицательных температурах изменяется энергия активации проводимости.

ABSTRACT

The paper presents the results of a study of protonated potassium polytitanate using x-ray phase analysis, thermal analysis, and changes in the structure of potassium polytitanate when the degree of protonation changes. The dependence of the thermal effects and the total water content in the samples on the degree of protonation is determined. Electrochemical properties were determined, and it was shown that the conductivity increases with increasing acidity. It was found that the activation energy of the conductivity changes at negative temperatures.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	8
ВВЕДЕНИЕ	9
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Синтез титанатов калия	11
1.2 Структура титанатов калия	13
1.3 Физические свойства диоксида титана	17
1.4 Свойства твердых электролитов.....	19
1.5 Электрофизические свойства протонированного полититаната калия..	26
1.6 Суперконденсаторы	34
1.7 Выводы по главе	38
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	40
2.1 Характеристика исходных веществ.....	40
2.2 Методика синтеза полититаната калия и его протонирования	40
2.3 Исследование состава, строения и физико-химических свойств протонированного полититаната калия	42
2.3.1 Потенциометрия	42
2.3.2 Рентгенодифракционный анализ	42
2.3.3 Термический анализ.....	43
2.4 Компактирование образцов протонированного полититаната калия.....	44
2.5 Метод электрохимического импеданса	45
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	49
3.1 Результаты рентгенодифракционного анализа	49
3.2 Результаты термического анализа.....	51

3.3 Электрофизические и электрохимические свойства протонированного полититаната калия.....	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	71
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	72

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей работе применяются следующие сокращения и обозначения:

$S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г

E_a – энергия активации, эВ

E – энергия, эВ

E_g – энергия ширины запрещенной зоны, эВ

E_U – энергия Урбаха, эВ

ДСК – сканирующая калориметрия

ПТК – полтитанат калия;

ПТКП – протонированный полтитанат калия

pH – водородный показатель

РФА – рентгеновский фазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СК – суперконденсатор

ТГА – термогравиметрический анализ

ТЭЛ – твердые электролиты

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется супер-конденсаторам, как составляющим систем поддержания бесперебойного питания. Такое внимание обусловлено энергетическими характеристиками, которые имеют современные конденсаторы.

Среди материалов на основе диоксида титана существует новый и недостаточно подробно изученный класс соединений – титанаты калия. Титанаты калия это обширный класс функциональных материалов, которые находят применение в различных областях науки и техники. Они представляют большой научный и практический интерес как низкотемпературные твердые электролиты в связи с возможностью варьирования величины электропроводности за счет изменения соотношения оксидов титана и калия. Полититанаты калия – это функциональные материалы, которые обладают широким спектром физико-механических и электрофизических свойств, и, вместе с тем, гетерополисоединения с высокой протонной проводимостью.

В настоящее время существует перспектива создания супер-конденсаторов на основе протонированного полититаната калия, они смогут проявить хорошие характеристики в условиях низких температур. Супер-конденсаторы представляют собой накопители энергии высокой ёмкости, сравнимые по своей мощности с традиционными конденсаторами, но показывающие более высокие значения емкости и удельной энергии. Кроме того, в последнее время большое внимание уделяется изучению электрофизических свойств титанатов и других слоистых соединений различного состава [1] в связи с перспективностью их использования в качестве твёрдых электролитов.

Цель работы состоит в определении основных электрофизических свойств квазиаморфного ПТК с различной степенью протонирования в области комнатных и отрицательных температур.

При этом решались следующие задачи:

1. Получение порошков ПТК при различных значениях рН модифицирующей среды и изготовление компактированных образцов.
2. Термический анализ порошков ПТК с различной степенью протонирования.
3. Исследование структуры полученных ППТК методом РФА.
4. Исследование электрофизических свойств полученных ППТК в области комнатных и отрицательных температур.
5. Изготовление макетных накопителей энергии на основе ППТК и определение их характеристик.

Одним из приоритетных направлений в изучении твердых электролитов является исследование материалов, обладающих протонной проводимостью. Явление протонного транспорта представляет большой научный интерес в связи с уникальностью иона водорода, который является подвижным носителем заряда. Он обладает малым ионным радиусом и массой, а так же у иона водорода отсутствует электронная оболочка. Особый интерес представляют низкотемпературные протонные проводники.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые были исследованы электрофизические свойства протонированного полититаната калия с разными значениями водородного показателя при комнатных и отрицательных температурах.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Синтез титанатов калия

В основном, титанаты калия используют в качестве модификаторов в композитах для производства фрикционных накладок тормозных колодок и дисков сцепления автомобилей, а также в виде армирующих наполнителей для полимеров, керамики и металлов и других материалов.

Большим спросом на рынке пользуются волокнистые титанаты производства корпорации Kubota Co Ltd. (Япония).[2] Микроразмерный волокнистый гексатитанат калия производится и применяется компанией Du Pont (США) в виде наполнителя для полимерматричных композитов.[3, 4]

Нановолокна гексатитаната калия марки TISMO N и октатитаната калия марки TISMO D производства компаний Otsuka Chemical Co Ltd (Япония) и Chemalloy Co Ltd (США) успешно применяются при армировании композитов и для создания фрикционных материалов, которые применяют в дальнейшем в таких областях как автомобилестроение, изготовление прецизионных фильтров в металлургии. [5]

Волокна гексатитаната калия, которые применяются для армирования под марками TIBREX, Whisker LS20, FRICON W1 и FRICON W2 и др. производят компании в ведущих странах мира, в частности это Япония, Корея, Китай, Великобритания, Бразилия, Швеция, Италия и Индия. [6, 7]

К титанатам калия можно отнести соединения, которые имеют общую химическую формулу $K_2O \cdot nTiO_2$, где $n = 1-8$. Структура и свойства титанатов существенно зависят от многих факторов, например, таких как состав исходных компонентов, соотношение оксидов калия и титана в составе молекулы и условий синтеза. Изменяя условия синтеза можно сформировать титанаты калия аморфной или кристаллической структуры, при этом образуются частицы различной морфологии от слоистой «чешуйчатообразной» формы, нано- и микроволокна с различной формой

поперечного сечения, вплоть до голландитоподобных туннельных структур. [8]

Титанаты калия, которые имеют аморфные слоистые структуры, характеризуются низкой энергией межслоевого сдвига и при этом высокими значениями коэффициентов отражения и поглощения излучения в видимой и инфракрасной областях спектра, а так же достаточно высокой интеркаляционной способностью и каталитической активностью. [9, 10]

Титанаты калия, имеющие волокнистую структуру представляют большой интерес в качестве микро- и наноармирующих наполнителей для композиционных материалов, в качестве основы для них используют полимерные, металлические и керамические матрицы. Они обладают высокой механической прочностью и низкой теплопроводностью.

В настоящее время разработано и описано в литературе достаточно много методик синтеза разнообразных материалов на основе титанатов калия. Проанализировав условия проведения синтеза, а так же режимы и исходные компоненты для синтеза можно выделить следующие основные методы:

1. Гидротермальный синтез; [11]
2. Твердофазный синтез; [12, 13]
3. Золь-гель метод; [14]
4. Ионообменный синтез; [15]
5. Синтез в расплаве солей. [8, 15]

В основу ионообменного синтеза заложена реакция протонирования уже ранее синтезированных титанатов калия. В результате такого синтеза можно получить полупродукт, который имеет общую формулу $K_xH_yTi_nO_{2n+1}$ или $K_xH_yTi_nO_{2n}$, иногда даже $x=0$. В работе [15] при помощи ионообменных реакций были синтезированы титанаты калия, допированные ионами Sn^{2+} .

После подробного изучения всех вышеперечисленных методов синтеза, можно заключить, что синтез в расплаве солей является более перспективным для реализации промышленной технологии синтеза

титанатов калия, а полтитанаты калия, полученные этим методом удовлетворяют основным требованиям по дисперсности и полидисперсности и, вместе с тем, не требуют слишком высоких температур и давления при синтезе.

Особый интерес представляют субмикро-нанодисперсные порошки ПТК. Так как титанаты калия, имеющие общую формулу $K_2Ti_nO_{2n+1}$ состоят из слоев оксида титана и прослоек катионов, формирующих слоистые и тоннельные кристаллические структуры, а так же обладают хорошими ионообменными свойствами и способны к интеркаляции. Одной из перспективных областей применения ПТК можно выделить использование титанатов в качестве функциональных материалов – это могут быть твердые электролиты, полупроводниковые материалы, керамические материалы, имеющие аномально высокую диэлектрическую проницаемость, фотокатализаторы и тому подобное.[16-18]

1.2 Структура титанатов калия

Полтитанаты калия характеризуются слоистой (чешуйчатой) структурой, представленной плоскими частичками неправильной формы, размером 100-500 нм в поперечнике и в несколько атомарных слоев в толщину. Следует отметить, что агломераты ПТК имеют меньший размер по сравнению с агломератами исходного ПТК

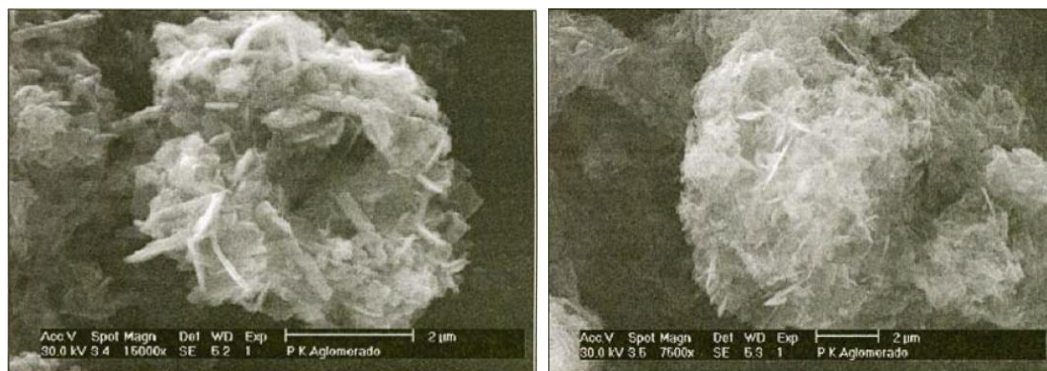


Рисунок 1 - Типичная электронная фотография (СЭМ) частицы базового(1) и протонированного(2) ПТК [19]

Величина межслоевого расстояния не постоянна и колеблется от 0,9 до 1,8 нм. Частички преимущественно собраны в «пачки», но имеются и отдельные «чешуйки». Каждая отдельно взятая «чешуйка» не имеет структуры правильного кристалла. Она характеризуется наличием очень маленьких упорядоченных областей – кристаллитов. Данные области крайне малы и не могут быть избирательно исследованы рентгеновскими методами, что обуславливает рентгеноаморфный характер дифрактограммы полтитаната калия. [20]

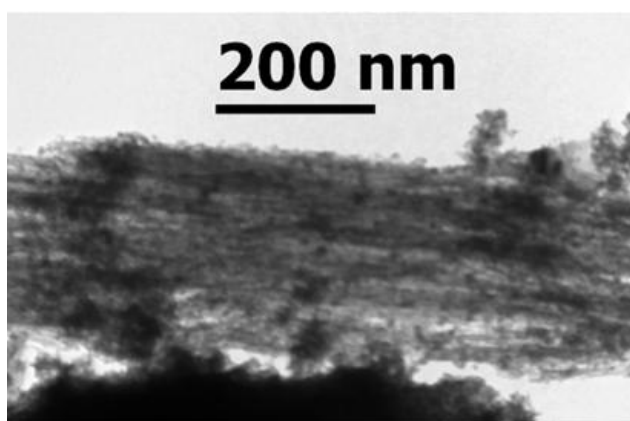


Рисунок 2 – СЭМ Чешуйка ПТК в приближении 200нм[19]

1. ПТК, термообработанные при 200°C, обладают слоистой (чешуйчатой) структурой. Чешуйки неправильной формы и большой разброс в размерах, сравнительно преобладают частицы с размерами 100-500 нм в поперечном сечении и порядка 5 нм в толщину.

2. При температуре 600 °С образуются новые структуры, «чешуйки» ПТК разделяются на частицы более правильной формы, из агломератов «прорастают» плоские нановолокна («наноремни») шириной до 20 нм.

3. При нагреве до 820°C практически весь материал приобретает кристаллическую структуру и состоит из плоских волокнообразных частиц (вискеров) шириной 20-60 нм. Толщина таких волокон составляет не более 10 нм.

4. При нагреве до 1100 °С происходит некоторое «огрубление» структуры - образование вытянутых слоистых структур шириной до 300 нм. [21]

Таким образом, можно сделать вывод, что при повышении температуры прокаливания закономерно возрастает кристалличность полтитаната калия.

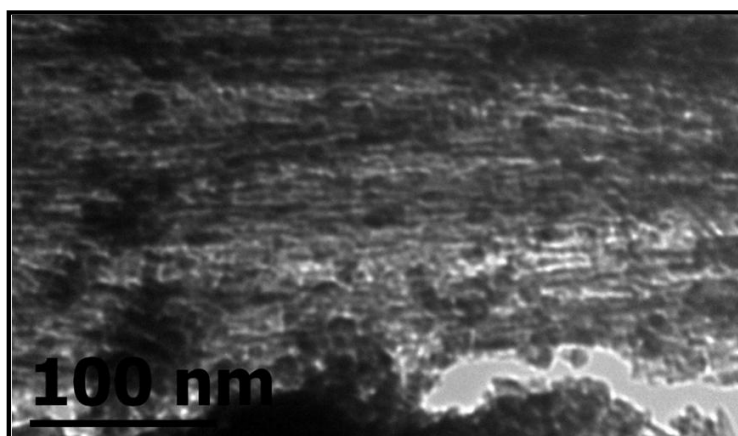


Рисунок 3 – Электронная фотография слоистой структуры ПТК приближение 100нм [8]

Кристаллическая структура самих частиц полтитаната калия построена из слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами (структура лепидокрокита), сгруппированных в двойные цепи и состоящих из трёх-и четырёхзвенных фрагментов. [22] Так как полтитанат калия имеет слоистую структуру, его можно отнести к неорганическим наногибридным материалам. Неорганическими наногибридными материалами называют такие материалы, в которых разные структурные компоненты интегрированы в одно химическое соединение.

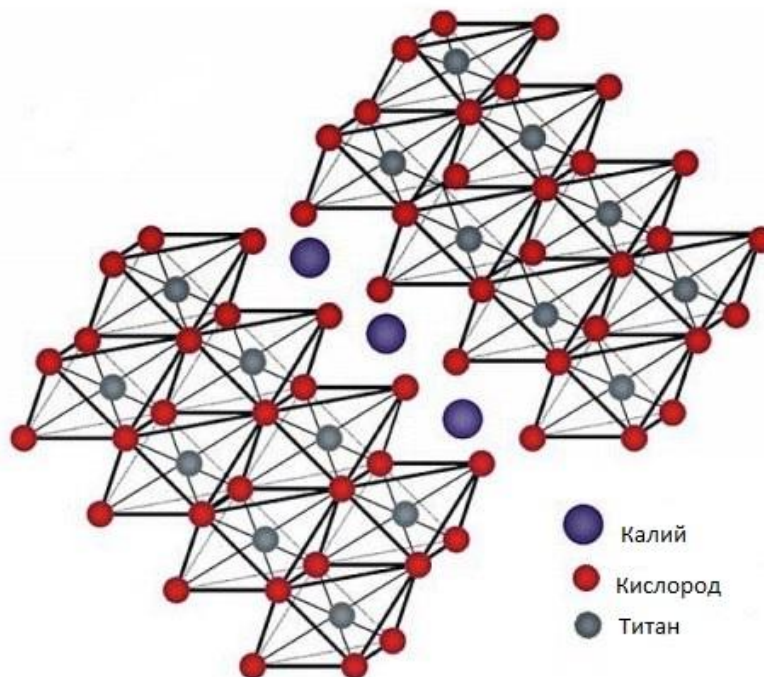


Рисунок 4 – Структура полтитаната калия[23]

Отрицательный заряд титан-кислородных полианионов компенсируется катионами K^+ и H_3O^+ , расположенными в межслойном пространстве. Кроме того, в этом пространстве могут также располагаться и молекулы воды. [24] В результате формирования структуры, представленной на рисунке 4, возможны сольватация ионов калия водой и значительная ионообменная активность, а наличие на поверхности большого количества положительно заряженных ионов калия обуславливает плохое взаимодействие с неполярными жидкостями.

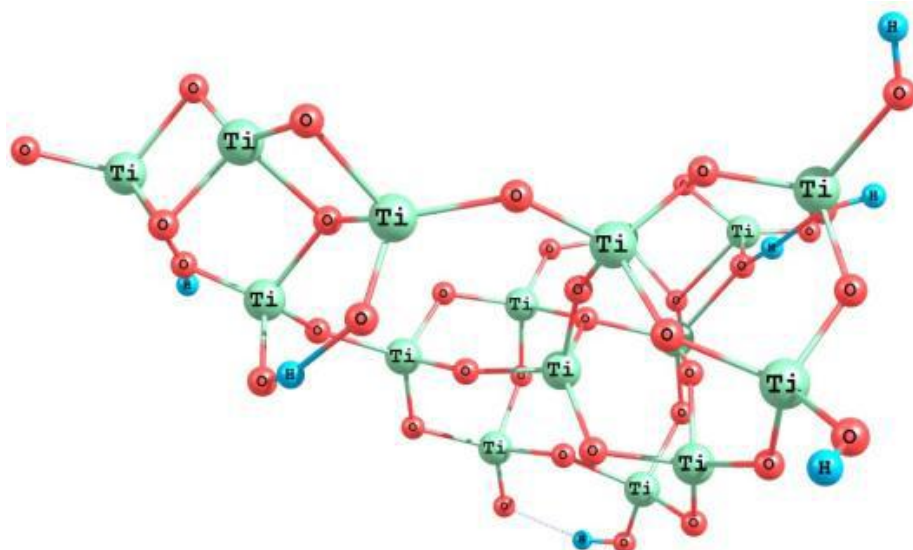


Рисунок 5 – Структура протонированного полтитаната калия[23]

Структура, изображенная на рисунке 5, характеризуется наличием скомпенсированного заряда поверхности, что является следствием наличия ковалентной связи между атомами кислорода и водорода. [23]

На микро- и макроуровне частицы полтитаната калия имеют квазиаморфный характер, и их химический состав может быть представлен формулой $K_2O \cdot nTiO_2 \cdot mH_2O$, где $n = 2 \div 11$, а $m = 0.1 \div 1.0$.

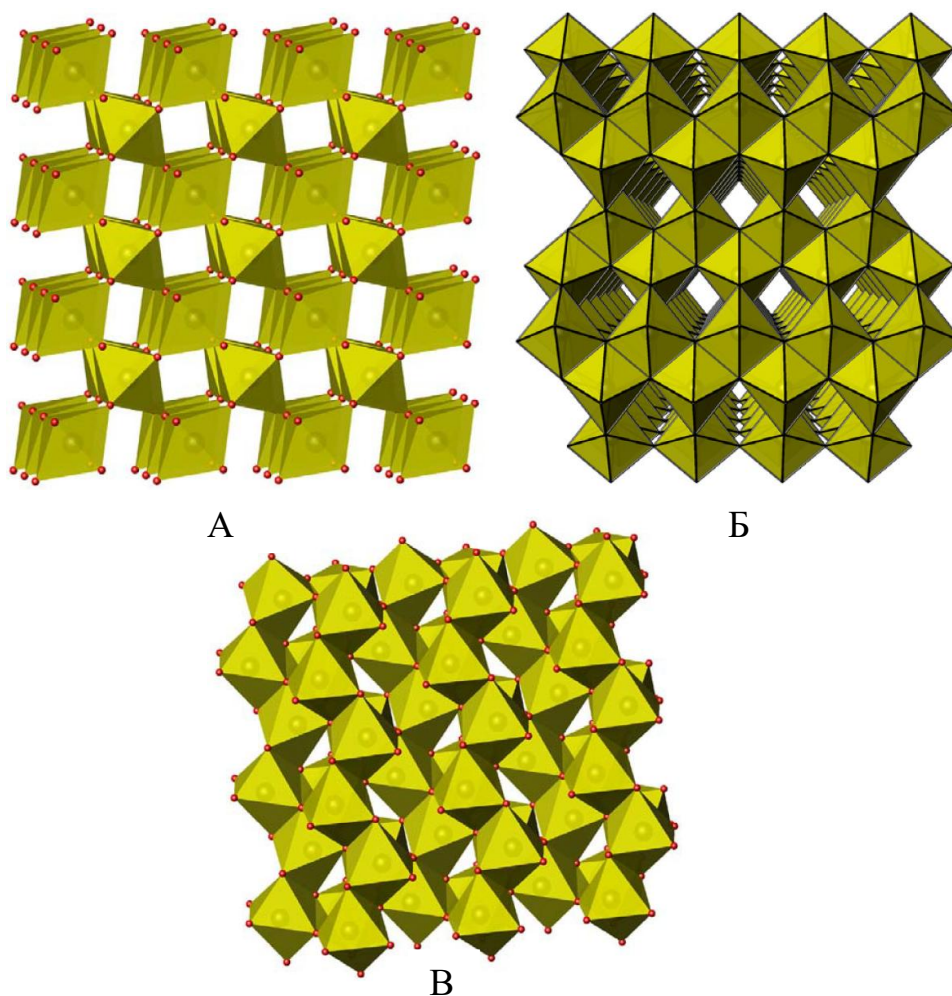
Полтитанат калия представляет собой интерес как материал, обладающий аномально высокой диэлектрической проницаемостью и в тоже время как ионной, так и электронной проводимостью.

1.3 Физические свойства диоксида титана

Двуокись – TiO_2 является амфотерным оксидом. Следует отметить, что основной его характер выражен несколько сильнее, чем кислотный. Диоксид TiO_2 -бесцветные кристаллы, при нагревании желтеет, но обесцвечивается после охлаждения. Диоксид титана имеет несколько модификации: анатаз, рутил, брукит, эти полиморфные модификации имеют следующие пространственные группы: рутил – $r-TiO_2$ ($P4/mnm$), анатаз – $a-TiO_2$ ($I4/amd$), брукит – $b-TiO_2$ ($Pabc$). Рутил и анатаз кристаллизуются в тетрагональной

системе, брукит - в ромбической.[25] При термической обработке анатаз и брукит переходят в рутил при температурах 400-1000⁰С и ~750⁰С, соответственно.

Диоксид титана (TiO₂) – полупроводниковое соединение с широкой запрещенной зоной. В соответствии с литературными данными, ширина запрещенной зоны: для структуры анатаз составляет 3,2 эВ, брукит – 3,3 эВ, рутил – 3.0 эВ.



А- рутил; Б- анатаз; В- брукит
Рисунок 6 – Кристаллическая структура диоксида титана[25]

Электронная структура диоксида титана хорошо изучена с помощью различных подходов. Валентная зона TiO₂ образована внешними p – электронами кислорода, а дно зоны проводимости преимущественно образовано возбужденными ионами титана. [26] Особое значение для

электронных свойств диоксида титана является наличие частично восстановленного титана (Ti^{3+}), уровень которого расположен на $\sim 0,2 - 0,8$ эВ ниже зоны проводимости [27] и выступает в качестве доноров. Наличие Ti^{3+} определяет во многих случаях проводимость TiO_2 . При нанотрубчатом строении TiO_2 его проводимость имеет большое значение, поскольку она определяет эффективность, с которой электроны могут быть переданы по длине нанотрубок. Присутствие примесей в структуре TiO_2 может способствовать росту или снижению концентрации электронов и дырок.

Титанаты – это соединения высших оксидов Ti с более основными оксидами. Титанаты(IV) можно рассматривать как соли титановых кислот (несуществующих): метатитановой H_2TiO_3 , ортитановой H_4TiO_4 , полититановых $H_{2n}Ti_mO_{2m+n}$. Так, для Na описано 9 титанатов (от Na_4TiO_4 до $Na_2Ti_6O_{13}$), для K-7, для Ba-10 (от Ba_2TiO_4 до $BaTi_5O_{13}$)

1.4 Свойства твердых электролитов

Проводники с электрической проводимостью, обусловленной движением электронов, это проводники первого рода, а у проводников второго рода проводимость обусловлена ионами, их еще называют электролитами. [28] Процессы, которые протекают в жидких электролитах под влиянием электрического тока были исследованы и описаны еще Фарадеем – в 1833 г. Он провёл измерения проводимости твёрдых солей на основе сульфида серебра, объяснил дрейф положительно и отрицательно заряженных атомов (катионов и анионов). В качестве основного отличия электролитов от проводников первого рода можно назвать появление переноса вещества при прохождении электрического тока. Первые измерения электропроводности твердых солей провел так же Фарадей, им было определено, что за электрический ток ответственны в веществах ионы. [29]

Твердые электролиты (ТЭЛ) – это твердые вещества, которые обладают гетерополярной проводимостью, сравнимой с проводимостью растворов

электролитов или расплавленных солей. Составная электронная часть проводимости для этих веществ, как правило, незначительно мала. Проводимость твердых электролитов связана с присутствием дефектов в ионных кристаллах.

В отличие от обычных гетерополярных кристаллов, проводимость в ТЭЛ достаточно высокая за счет кристаллической решетки, в которой ионы одного типа разупорядоченно находятся в кристаллографических каналах, образующих одно-, двух- и трехмерные сетки, и достигает $0,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре от -60°C до 60°C . Зависимость электропроводности от температуры у ТЭЛ носит существенно иной характер, чем, например, у металлов. Быстрый рост значения электропроводности при увеличении температуры (рисунок 7) говорит о том, что электропроводность имеет признаки активационного процесса.[30]

Ионы высокоустойчивы к воздействиям и могут с легкостью перемещаться по каналам. В большинстве ионных кристаллов можно выделить один тип ионов, обладающих значительно большей подвижностью по сравнению с другими, то есть ионная проводимость связана с движением ионов одного типа – униполярная.

Подобных веществ на данный момент известно очень много, поэтому можно установить определенные закономерности:

1. Анионные твердые электролиты элементарны по составу.
2. Материалы, обладающие протонной проводимостью или проводимостью по ионам щелочных металлов, часто обладают больше всего сложным составом.

Эти отличия обусловлены кристаллохимическими особенностями твердо-электролитных материалов, дефектами структуры, отвечающими за транспортные свойства.

На основании представленных выше описаний и проведенного анализа литературных источников, классифицируем твердые электролиты на три вида[30]:

1. твердые электролиты с собственной разупорядоченностью;
2. твердые электролиты с примесной разупорядоченностью;
3. твердые электролиты со структурной разупорядоченностью;

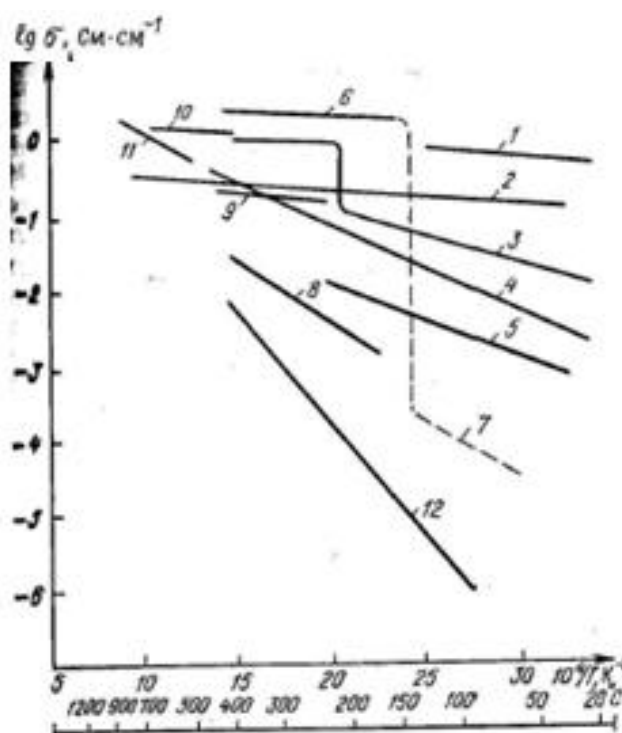
Подавляющее большинство твердых ионных соединений при комнатной температуре обладает ионной проводимостью порядка 10^{-10} - 10^{-14} Ом/см. И даже вблизи температуры плавления она остается невысокой и не превосходит 10^{-8} Ом/см. Однако за последние годы открыты соединения ионная проводимость которых уже при сравнительно невысоких температурах достигает 10^{-3} – 1 Ом/см, для сравнения электронная проводимость металлов 10^4 - 10^6 Ом/см. Электронная проводимость суперионных проводников обычно пренебрежимо мала, однако имеются соединения (например, халькогениды серебра, некоторые бронзы), где она играет заметную роль. [31] Характерным признаком таких соединений является очень высокая концентрация носителей заряда – до 10^{18} см⁻³.

Суперионной проводимостью — очень высокой ионной электропроводностью в ионных кристаллах, сравнимой с электропроводностью жидких электролитов, обладают многие вещества. Она основана на легкой миграции ионов по всей кристаллической решетке. По порядку величины ионная проводимость суперионных проводников близка к значениям, характерным для расплавов и концентрированных растворов сильных электролитов; в соответствии с этим суперионные проводники называют также твердыми электролитами. [31] При суперионной проводимости у кристаллического вещества особое состояние, оно связано с температурным интервалом верхний предел которого – температура плавления, а нижний – температура фазового перехода(при которой структура кристалла упорядочивается).

Существование суперионной проводимости во многом зависит от особенностей структуры материала[32], а именно:

1. необходимо что бы число потенциально подвижных ионов в элементарной ячейке было больше, чем самих ионов
2. энергия разупорядочивания ионов по позициям в кристаллической решетке и энергия, которая затрачивается на движение, должны быть как можно меньше
3. В кристаллической структуре «сетка каналов» для движения ионов должна быть сквозной

Большинство известных суперионных проводников относятся к кислородсодержащим соединениям ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ и др.), галогенидам (AgI , Ag_4RbI_5 и др.), халькогенидам (Ag_2S и др.) или к соединениям, с анионами нескольких видов (Ag_3SI , $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ и др.). Часть супериоников это простые соли (AgI , CuBr и др.), но обычно они представляют собой комплексные соединения: Ag_2HgI_4 , $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ и др. [33, 34]



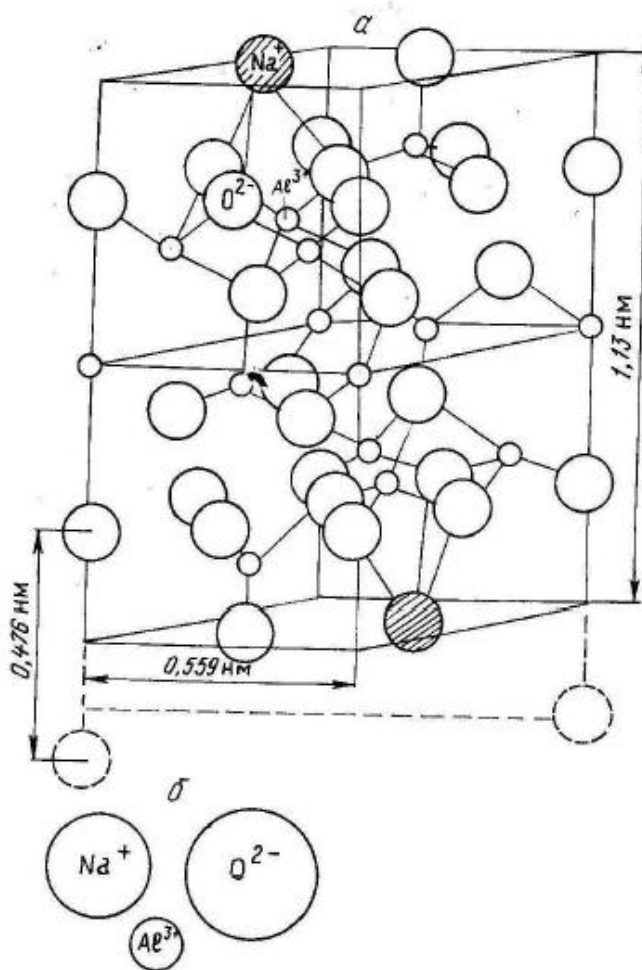
1- RbAg_4I_5 ; 2-натриевый бета-глинозем; 3- Ag_3SI ; 4- $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Psi}_2\text{O}_{12}$ (назикон); 5- Li_3N ; 6- AgI (высокопроводящая фаза); 7- AgI (низкопроводящая фаза); 8- литиевый бета-глинозем; 9- $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (лисикон); 10- CuI ; 11- Li_2SiO_4 ; 12 - LiI

Рисунок 7 – Удельная электропроводность некоторых катионных электролитов[30]

Наиболее интересную нам группу твердых электролитов составляют материалы, относящиеся к группе бета-глинозема. Бета-глинозем является полиалюминатом натрия состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, но реально такое соединение не существует, его эмпирическая формула $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, где $n=5,33-8,5$.

Натриевый бета-глинозем является аналогом полититаната калия по низкотемпературной проводимости. Идеальная структура бетаглинозема приведена на рисунке 8. Ионы Al^{3+} и O^{2-} образуют слои, местами связанные друг с другом мостиковыми ионами кислорода. В той же плоскости, где находятся мостиковые ионы кислорода, расположены ионы натрия, расстояние между слоями слишком велико, чтобы иона натрия легко передвигались. Такая слоистая структура твердых электролитов на основе бета-глинозема вызывает ярко выраженную анизотропию проводимости, так как катионы могут двигаться только в плоскости между слоями, а проводимости в перпендикулярном к данной плоскости направлении нет. С помощью ионного обмена (выдерживание бета-глинозема в расплавах соответствующих солей или в кислотах) ионы натрия могут быть замещены на другие катионы или протон.

Существование такой двумерной проводимости в твердых электролитах бета-глинозема заставило ученых целенаправленно искать материалы, имеющие трехмерные каналы. [30] К двумерным проводникам можно отнести и ПТК.



Относительные размеры ионов кислорода, алюминия и натрия не соблюдены;
Относительные размеры ионов соответствуют масштабу элементарной ячейки

Рисунок 8 – Расположение ионов в элементарной ячейке кристалла натриевого бета-глинозема[30]

Особая роль среди суперионных проводников отведена твердым электролитам, имеющим протонную проводимость. Протоники представляют интерес для реализации топливного элемента. Некоторые протоники при комнатной температуре обладают удельной электропроводностью выше 10^{-4} Ом/см. [30] Общей закономерностью можно считать наличие в их составе воды. В составе полититаната калия присутствует довольно большое количество структурной воды (до 14 масс.%) [22] что вместе с наличием слоистой структуры позволяет рассматривать его как твердый электролит.

Структура протонпроводящих ТЭЛ имеет следующее строение: анионы образуют достаточно рыхлые двух- или трехмерные пространственные сетки,

в пустотах которых размещены молекулы гидратной воды, связанные в цепочки водородными связями. Высокую проводимость этих электролитов можно объяснить с помощью так называемого эстафетного механизма (механизм Гротгуса). Движение протона вдоль линии водородной связи представлено на рисунке 9. Ток переносится скачкообразным переходом протона H^+ от иона гидроксония H_3O^+ , который образован протоном, к соседней молекуле H_2O . Этот механизм объясняет и аномально высокую подвижность протона в водных растворах. [30]



Рисунок 9 – Схема движения протона вдоль линии водородной связи[30]

Из анализа данных, полученных с помощью термогравиметрического анализа следует, что порошки ПТК спрессованные при комнатной температуре в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной 1 мм содержат 12 масс.% адсорбционной воды, которая уходит при нагреве до температуры в $400^{\circ}C$, и около 6 масс.% структурной воды, которая удаляется в интервале температур от 500 до $800^{\circ}C$. Следует отметить, что потери воды начинаются уже при температуре $60^{\circ}C$. Вследствие удаления воды кристаллогидрат полититаната калия имеет значение ионной проводимости примерно $\sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ См/м при комнатной температуре и энергию активации 0,10 эВ. Электронная проводимость в полититанате калия слабо зависит от температуры и имеет значение $\sim 4 \cdot 10^{-9}$ См/м. Объемная диэлектрическая проницаемость ПТК, зависящая от температуры составляет 3400 (при $30^{\circ}C$) и 8500 (при $65^{\circ}C$).

1.5 Электрофизические свойства протонированного полтитаната калия

Ионообменные реакции являются одним из наиболее распространенных способов модификации титанатов, имеющих слоистую структуру. Хорошо изучена способность превращать титанаты щелочных металлов за счет введения органических и неорганических катионов и молекул в их межслоевое пространство. Большинство щелочно-слоистых соединений могут быть преобразованы в протонированную форму.

Работа [35] описывает поэтапное замещение ионов калия ионами водорода происходит обработка тетратитаната калия $K_2Ti_4O_9$ в 1М растворе HCl. Процесс ионного обмена представлен следующими реакциями:



Межслойные ионы калия могут быть замещены при обработке раствором кислоты на протоны или ионы гидроксония. При этом изменяется межслойное расстояние гидратов промежуточных продуктов в ходе ионного обмена, но сохраняется основная структура. Было выдвинуто предположение, что величина межслойного расстояния зависит от содержания ионов калия и молекул воды в нем.

Влияние значения водородного показателя на процесс ионного обмена $K^+ \leftrightarrow H^+$, изучаемое на примере тританата калия $K_4Ti_3O_8$, протонированного в течение 3 дней в 0,1 М растворе HCl, показано [36]. Отмечается, что при pH менее 5,0 почти все ионы калия могут быть извлечены из $K_4Ti_3O_8$.

Влияние величины pH на ионный обмен между Na^+ и H^+ в межслойном пространстве частично протонированного титаната натрия состава $Na_{2-x}H_xTi_3O_7$ показано в работе [37]. В работе [38] отмечено, что за счет

замещения ионов щелочных металлов протонами можно добиться увеличения площади поверхности титанатов. Возможность увеличения площади поверхности тетратитаната калия $K_2Ti_4O_9$ путем ионного обмена в растворе HCl с концентрацией 1 моль/л описана также в работе [39].

Полититанаты калия и композиты, созданные на их основе, имеют очень низкое значение энергии активации, ее значение колеблется в пределах от 0,07 до 0,25 эВ. В межслоном пространстве полититаната калия расположены ионы K^+ , H_3O^+ и молекулярная вода. Стоит отметить, что носителями заряда в ПТК в широком диапазоне температур (от $-25^{\circ}C$ до $160^{\circ}C$) являются протоны. Адсорбционная около 12% или кристаллизационная около 1.8 % вода осуществляет перенос протонов. За счет синтеза в растворах с разной кислотностью изменяется концентрация подвижных носителей зарядов – протонов, вследствие чего изменяется ионная проводимость. [40]

Состав и морфология, а вследствие чего и свойства конечных продуктов определяются условиями, в которых был синтезирован материал. Полититанаты могут вступать в реакции ионного замещения, особый интерес представляет замещение катиона, находящегося в межслоевом пространстве, на ионы H^+ , которое приводит к образованию протонированной формы. Протонированный полититанат калия имеет особые электрические свойства, в частности, нам интересна зависимость электропроводности полититаната калия от водородного показателя pH реакционной среды. Так, например, в работе [41] авторы установили зависимость: снижение кислотности среды с 2.4 до 4.8 при получении слоистого титаната стронция и бария приводит к росту диэлектрической постоянной с 325 до 340 и увеличению диэлектрических потерь с 0.036 до 0.052. А вот образцы, которые были получены щелочных условиях (pH = 9), отличаются низким значением диэлектрической постоянной, равной 80.

В работе [42] показано, что увеличение степени протонирования ПТК от pH=9,4 до pH=5,0 приводит к снижению размеров частиц и увеличению

удельной поверхности полученных материалов. Результаты измерений удельной площади поверхности наноматериалов методом БЭТ, представленные в работе [43], показали, что благодаря протонированию удельная поверхность ПТК увеличивается более чем в 30 раз за счет замены ионов K^+ на H_3O^+ , интеркаляции молекул воды в межслойное пространство частиц ПТК и их частичной эксфолиации. Увеличение степени протонирования до $pH=2,0$ приводит к укрупнению частиц и снижению удельной поверхности за счет взаимодействия поверхностных $TiOH$ -групп, в следствии которого происходит агломерация частиц протонированного ПТК.

В работе [44] показано, что при модификации базового полтитаната калия в растворах солей переходных металлов его удельная поверхность увеличивается в несколько раз. Это может быть связано с частичным протонированием (количество калия в модифицированных образцах в пересчете на оксид снижается в 3–5 раз) с последующим увеличением межслойного пространства, а также декорированием поверхности ПТК наночастицами $Me(OH)_n$, имеющими меньший размер по сравнению с размером частиц исходного ПТК.

Измерения величины pH точки нулевого заряда показали, что у порошков базового полтитаната калия она соответствует значению $pH = 6,2$. Таким образом, при меньших значениях pH поверхность базового ПТК заряжена положительно, а в нейтральной и щелочной среде она имеет отрицательный заряд.

Ранее были получены данные о значениях удельной поверхности ($S_{уд.}$), а также водородного показателя суспензий порошков ПТКП с различной степенью протонирования по окончании процесса протонирования (pH_0) и в приготовленных на основе просушенных порошков ПТКП водных суспензиях после хранения в течение 1 месяца (pH_1), они представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость удельной поверхности и рН ППТК от степени протонирования[45]

Параметры	ПТК базовый	ПТКП рН=7	ПТКП рН=6	ПТКП рН=5	ПТКП рН=4	ПТКП рН=3	ПТКП рН=2
Суд., м ² /г	34,6	84,3	99,8	174,4	151,6	131,6	71,0
рН ₀	10,3	7,1	6,0	4,9	4,1	3,1	1,9
рН ₁	9,4	7,5	6,2	5,4	4,2	3,5	3,2

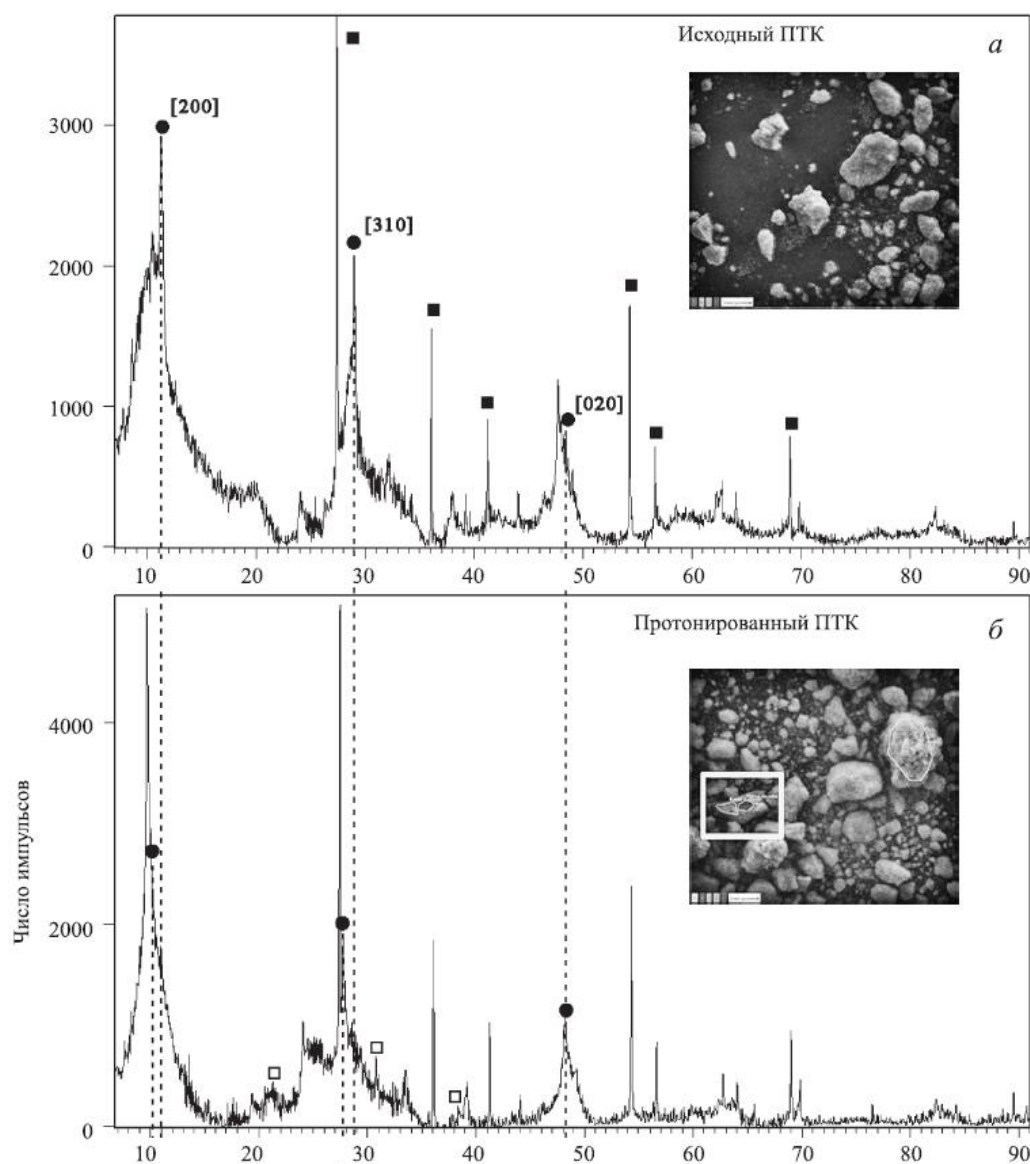
Как базовый, так и протонированный ПТК, являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны, изменяющейся в пределах от 3,1 до 3,4 эВ. В таблице 2 представлены данные о величине ширины запрещенной зоны (E_g) для различных структурных типов частиц, представленных в составе протонированных форм полтитаната калия, а также значения энергии Урбаха (E_u).

Таблица 2 – Значения энергетических характеристик протонированных форм ПТК [45]

Параметр	ПТКП рН=7	ПТКП рН=6	ПТКП рН=5	ПТКП рН=4	ПТКП рН=3	ПТКП рН=2
E_g , эВ	3,14	3,11	3,11	3,13	3,11	3,12
E_u , эВ	0,45	0,37	0,34	0,36	0,40	0,55

Кроме того, при увеличении степени протонирования ПТК происходит повышения содержания кристаллических включений в исследуемых образцах по данным рентгеновского фазового анализа от 4 до 28% отмечают в работе [41]. На рисунке 10 можно заметить смещение рефлексов, соответствующих ПТК, в сторону меньших углов. Смещение рефлексов обусловлено увеличением размеров элементарной ячейки вследствие внедрения ионов водорода. На рентгенограмме протонированного образца

был идентифицирован K_2SO_4 , образование которого можно объяснить взаимодействием калия, вытесняемого из межслоевого пространства, с кислотным остатком серной кислоты.



а — исходный ПТК; б — протонированный ПТК
 Рисунок 10 – Сравнение дифрактограмм образцов[46]

В связи с открытием данной зависимости изучение проводимости, диэлектрической проницаемости, тангенса диэлектрических потерь полититанатов калия, полученных в нейтральных и щелочных условиях, представляет большой интерес.

В ряде работ [47, 48] ранее уже были описаны методики по проведению модификации полититаната калия солями переходных металлов: порошок ПТК помещали в водный раствор соли переходного металла, из расчета 0,01 моль соли на 10г ПТК. Суспензию помещали на магнитную мешалку и перемешивали в течении различных промежутков времени, затем проводили

фильтрацию, полученные порошки просушивали в сушильном шкафу при 40°С. Далее порошок компактировали, на полученные таблетки наносили серебряные контакты в виде пасты (контактол К13).

Определение электрохимических и электрофизических параметров проводилось методом импедансной спектроскопии на переменном токе в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц с амплитудой измерительного сигнала от 10 до 50 мВ.[47] Описанные выше манипуляции приводили к изменению электрофизических свойств ПТК. Электрофизические свойства чистого и модифицированного ПТК исследованы в работах. [40, 49, 50] С ростом температуры ионная проводимость полититаната калия, интеркалированного йодистым серебром, уменьшается, энергия активации составляет 0,267 эВ (рисунок 11), а вот диэлектрическая проницаемость, напротив, возрастает(рисунок 12). При этом следует отметить, что тангенс угла диэлектрических потерь изменяется в пределах 1 – 0,05 в зависимости от частоты.[50]

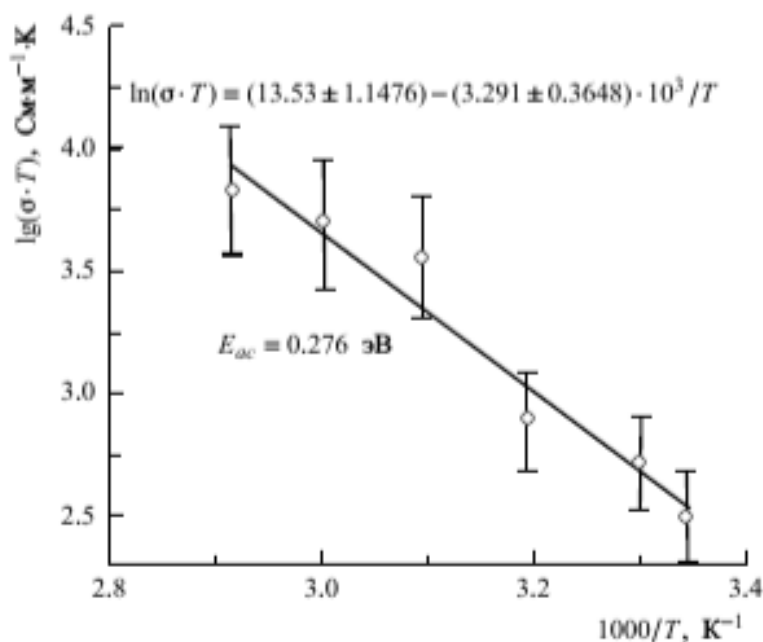


Рисунок 11 – Температурная зависимость ионной проводимости[50]

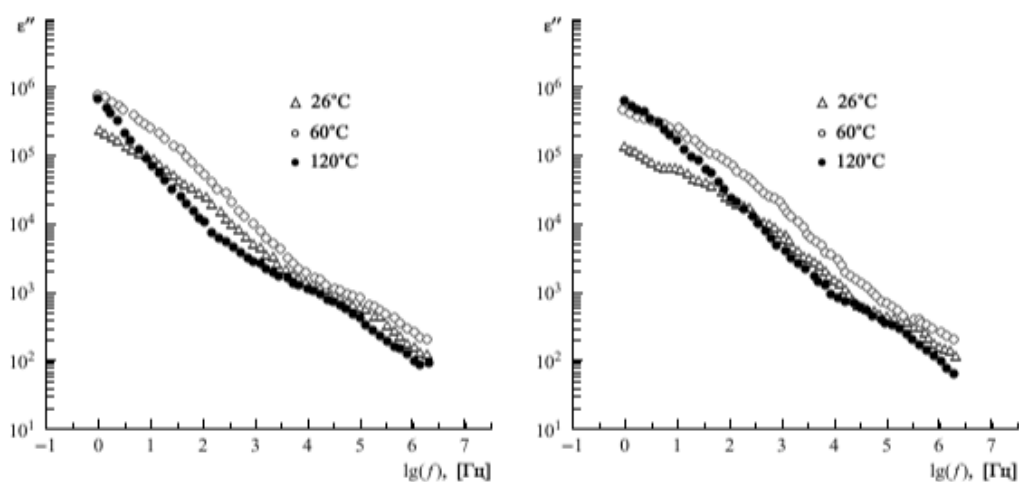


Рисунок 12 – Частотные зависимости диэлектрических проницаемостей действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компоненты[50]

Для ПТК, допированного серебром, значения dc -проводимости на низких частотах, где предполагается что ток квази-постоянный, составляет 10^{-8} См/м. Энергия активации носителей заряда постоянного тока E_a изменяется в зависимости от температуры. При температуре больше 120°C её значение составляет 1,36 эВ, когда же температура меньше 120°C она равна 0,20эВ (рисунок 13) При отрицательных температурах подобные измерения ранее не проводились и данная зависимость не установлена.

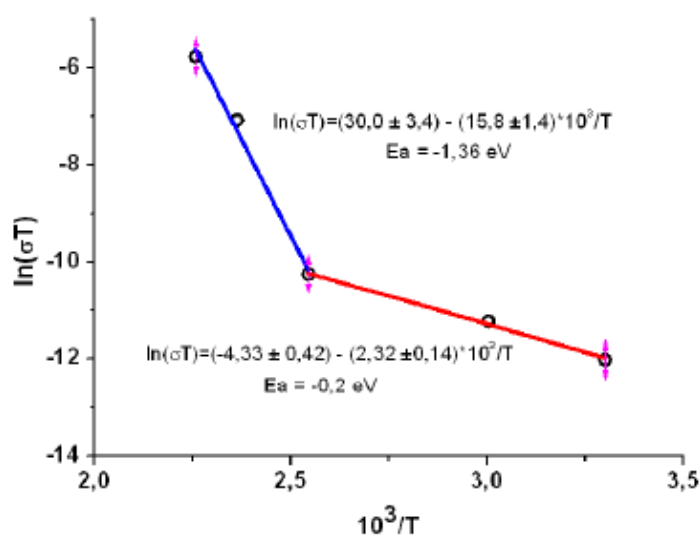


Рисунок 13 – Температурная зависимость электронной проводимости ПТК, допированного серебром[40]

Скачок энергии активации носителей заряда постоянного тока при повышении температуры объясняется изменением типа проводимости, сменой носителей заряда либо изменением условий их перемещения в полтитанате калия. Анализ частотных спектров импеданса образцов полтитаната калия, модифицированного серебром, позволил получить значения реальной составляющей импеданса, которая не зависит от частоты, а так же значение удельной проводимости, которая составляет порядка $3,6 \cdot 10^{-2}$ См/м.[40] Так же в работе [49] по уравнению Аррениуса (1) была определена энергия активации, ее значение составило 0,16 эВ.

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Отметим так же, что полтитанат калия, модифицированный не прокаленным серноокислым кобальтом, имеет достаточно высокую ионную проводимость около $2,8 \cdot 10^{-3}$ См/см при 30°C , а вот значение *dc*-проводимости низкое - $\sigma_{dc} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ См/см, при этом энергия активации равно 0,112эВ (рисунок 14).[51] Для базового ПТК энергия активации и проводимости колеблется от 0,17 до 0,10эВ и зависит от содержания в образце адсорбционной воды. [49]

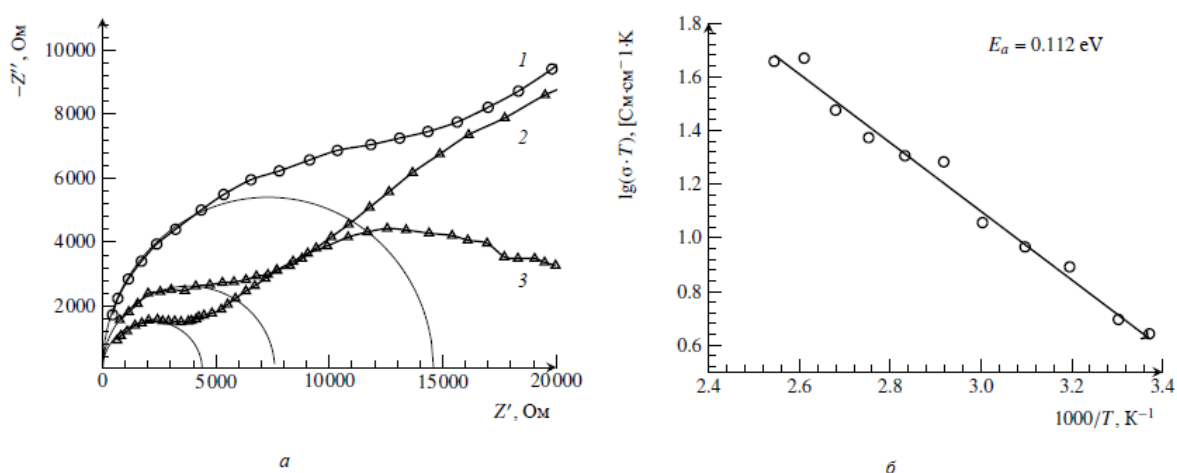


Рисунок 14 – Годографы импеданса (а) и температурная зависимость ионной проводимости (б) для ПТК модифицированного сульфатом кобальта[51]

После просушивания ионная проводимость полтитаната калия уменьшается, а вот диэлектрическая проницаемость, напротив, возрастает и достигает на низких и инфранизких частотах величины $\sim 10^5$ - 10^7 (рисунок 15) [51]

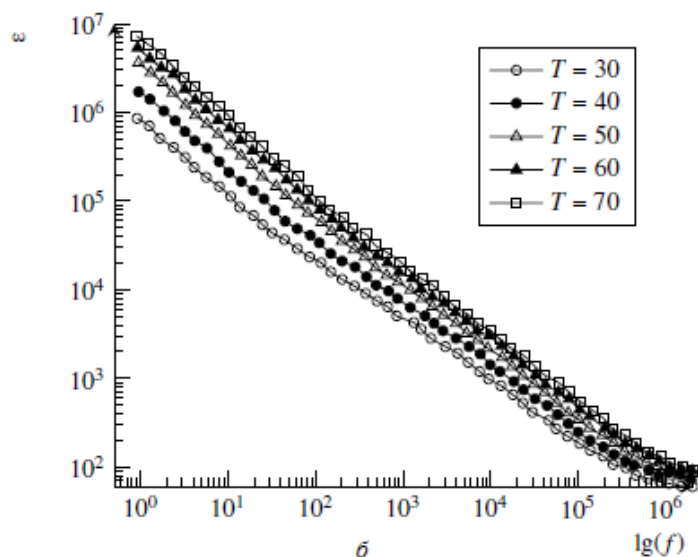


Рисунок 15 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости для ПТК, модифицированного CoSO_4 [51]

Эти результаты подтверждают тот факт, что ПТК может быть отнесён к твёрдым электролитам с протонной проводимостью. Как говорилось ранее, при прокаливании ПТК происходит образование новых структур, прокалённая форма модифицированного ПТК обладает структурой голландита с ас-проводимостью $\sim 10^{-6}$ См/см и dc-проводимостью $\sim 10^{-12}$ – 10^{-11} См/см при комнатной температуре. Диэлектрическая проницаемость таких композитов на высоких частотах около 20, а на низких приближается к 10^3 . [51]

1.6 Суперконденсаторы

Базовый принцип хранения энергии в конденсаторах — зарядка емкости двойного электрического слоя, был открыт ещё в конце XIX в. Гельмгольцем. Техническая реализация принципа, по существу началась с

патента Бейкера (США, 1957), а широкое использование — с 80-х гг. XX в. (NEC, Япония).

За последнее десятилетие объем научных исследований в данной области увеличился более, чем в 2 раза. Активно идет промышленный выпуск суперконденсаторов, которые в единице изделия могут необратимо накопить килоджоули и десятки килоджоулей энергии. Выпускаются системы, энергозапас которых составляет более 1МДж. В настоящее время интерес к конденсаторам возрос в связи с возможностью их использования для гибридного электротранспорта, в условиях Российской зимы данные накопители энергии должны эффективно работать при низких и отрицательных температурах.

Современные проблемы энергетики связаны как с поисками новых источников энергии и использованием возобновляемых источников, так и повышением коэффициента полезного действия всего технологического цикла производства и потребления энергии. Одной из стратегических целей развития электроэнергетики в России на период до 2020 года является расширение применения автономных энергоустановок. Материаловедческой задачей в энергетике - предметом научных исследований - является моделирование и производство материалов, со специальными физико-химическими свойствами, поиск, разработка и синтез новых электротехнических материалов, позволяющих усовершенствовать конструкции с целью повышения их эффективности.

Перспективными энергетическими устройствами, применяемыми в электрооборудовании, электронике, являются супер-конденсаторы (СК), работающие за счет двойного электрического слоя, образующегося на границе электрод/электролит (симметричные СК) или за счет двойного электрического слоя одного электрода и аккумуляторных процессов другого электрода (асимметричные СК). Мировой рынок СК оценивался в 2015 году в \$700 миллионов с прогнозируемым среднегодовым темпом роста 20,6%.

Коммерчески доступные симметричные СК имеют значения удельной емкости до 300Ф/г.

Сегодня на рынке можно найти супер-конденсаторы (СК) емкостью 150 Ф и напряжением 5 В, сопоставимые по размерам с монтируемыми на печатную плату традиционными электролитическими конденсаторами, и «большие» СК емкостью 650–3000 Ф и напряжением 2,7 В. А ведь совсем недавно наибольшее значение емкости традиционных конденсаторов не превышало нескольких миллифард. В то же время по плотности запасаемой энергии, достигающей 30 кВт·ч/кг, СК близки аккумуляторам.

Мировой рынок СК можно разделить на два основных сегмента: суперконденсаторы большой емкости для транспортных и промышленных систем и СК для электронной аппаратуры, в основном малогабаритной. В последнем сегменте с уменьшением габаритов и повышением мобильности техники все больше требуются автономные источники питания с высокой плотностью энергии и мощности. И по мере совершенствования СК, переходу к нанотехнологии при их изготовлении суперконденсаторы все активнее дополняют стандартные источники питания во множестве малогабаритных изделий широкого применения – от компьютеров до видеокамер, мобильных телефонов и т.п.

В журнале [52] «Acta Astronautica» рассказывается о применении суперконденсаторов на малых спутниках. Большой запас энергии является главной задачей для проектирования космических аппаратов. Максимальная допустимая мощность питания малых спутников в настоящее время колеблется в пределах от 70 до 200 Вт. Эта низкая максимальная мощность ограничивает возможности малых спутников с точки зрения нагрузки. В целях повышения эффективности работы мощности этих спутников исследователи сообщили в этой статье, что основное внимание уделялось осуществлению супер-конденсаторов в качестве перезаряжаемой среды для хранения энергии, а также в качестве альтернативы химических батарей. По сравнению с батареями, некоторые супер-конденсаторы способны поставлять

высокую мощность при высокой энергоэффективности, но, к сожалению, они до сих пор имеют очень низкую плотность энергии ($5-30 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$). Однако предоставление этой высокой допустимой мощности позволит значительно расширить диапазон малых спутников.

Электролиты, используемые в СК, должны иметь высокую концентрацию подвижных ионов, низкое сопротивление, низкую концентрацию электрически активных примесей, быть химически стабильными. Они могут быть жидкостными (например, 30%-ный водный раствор КОН или 38%-ный водный раствор H_2SO_4). Но рабочее напряжение СК с такими электролитами невелико, поскольку с ростом напряжения разложение воды активизируется. А это значит, что накапливаемая конденсатором энергия уменьшается. Значительно лучшие результаты получают при использовании безводных электролитов, так называемых суперионных проводников (например, RbAg_4I_5), полимерных твердых электролитов (например, получаемых смешением солей полиэтилена с LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3) или электролитов на основе биологических веществ.

Твердые электролиты, особенно суперионные проводники, являются перспективными функциональными материалами для различных современных электрохимических устройств с высокой удельной емкостью и плотностью энергии, таким как датчики, суперконденсаторы и др. [53, 54] Авторы [55] для суперионников с аномально высокой проводимостью при сравнительно невысоких температурах предложили даже термин «передовые суперионные проводники» (ПСИП-AdSICs). Эти материалы обладают высокой ионной проводимостью, имеют жесткую анионную подрешетку, близкую к оптимальной для быстрой миграции подвижных носителей заряда, благодаря наличию каналов проводимости.

1.7 Выводы по главе

В результате анализа литературных источников можно сделать следующие выводы:

1. Одной из перспективных областей применения ПТК можно выделить использование титанатов в качестве функциональных материалов. Полититанат калия представляет особый интерес как материал, обладающий аномально высокой диэлектрической проницаемостью и в тоже время как ионной, так и электронной проводимостью.
2. Были проведены исследования морфологии, дисперсионного, фазового и химического состава частиц протонированных форм полититаната калия, изучены их физико-химические свойства - проведен термогравиметрический анализ.
3. Проводились исследования электрорфизических свойств ПТК, модифицированного в солях переходных металлов. Эти соединения имеют достаточно высокую ионную проводимость, а значение энергии активации сильно зависит от содержания адсорбционной воды.
4. В составе полититаната калия присутствует довольно большое количество структурной воды, вместе с наличием слоистой структуры это позволяет рассматривать его как твердый электролит.
5. Ранее проводились исследования электрофизических свойств протонированного полититаната калия с различными значениями водородного показателя только при комнатной температуре и в диапазоне рН от 7,44 до 10,44. При низких и отрицательных температурах исследования не проводились, зависимость энергии активации носителей заряда постоянного тока от температуры так же не установлена.

Таким образом, рабочая гипотеза, определяющая цель и задачи настоящего исследования, заключается в предположении, что протонированный полититанат калия имеет высокую ионную (протонную) электрическую проводимость не только при комнатной температуре, но и

при более низких температурах. На его основе возможно создать конденсаторы, которые будут использоваться для накопления электрической энергии при отрицательных температурах. Их можно применять для широкого спектра устройств, в которых будет использована как ионная проводимость, так и высокие значения диэлектрической проницаемости.

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Характеристика исходных веществ

В данной работе были использованы следующие реактивы:

1. полтитанат калия (базовый) «ООО Нанокompозит»
2. калий гидроксид КОН ТУ 6-09-02-299-83 квалификации “хч.”
3. Фиксанал серной кислоты (H_2SO_4), 0,1 н. (ТУ 6-09-2540-87)

2.2 Методика синтеза полтитаната калия и его протонирования

ПТК синтезирован из расплава солей в результате трёхчасовой температурной обработки при 500° реакционной смеси, включающей 30 мас.% TiO_2 в модификации анатаз марки ALDRICH, 30 мас.% КОН (ГОСТ24363-80) и 40 мас.% KNO_3 (ГОСТ 4217-77), в муфельной печи SNOL 6.7/1300.

Протонированные формы полтитаната калия (ПТКП) получали по методике, описанной в работе[45] путем добавления к 600 мл водной суспензии, содержащей 30 г базового ПТК, 10% раствор H_2SO_4 при постоянном перемешивании до получения стабильного значения рН. Подготовлены 7 образцов: ППТК-3,1; ППТК-4,2; ППТК-5,4; ППТК-6,7; ППТК-8,1; ППТК-8,5; ППТК-8,9, протонированные при различных значениях рН суспензии (соответственно рН=3,1; 4,2; 5,4; 6,7; 8,1; 8,5; 8,9) сохранявшихся в течение суток. Затем полученную суспензию выдерживали до отстаивания, декантировали раствор, дважды промывали полученный порошкообразный продукт дистиллированной водой и высушивали при $40^\circ C$ в сушильном шкафу. После полного высыхания полученные продукты перетирали до порошкообразного состояния в агатовой ступке. Схема процесса протонирования представлена на рисунке 16.

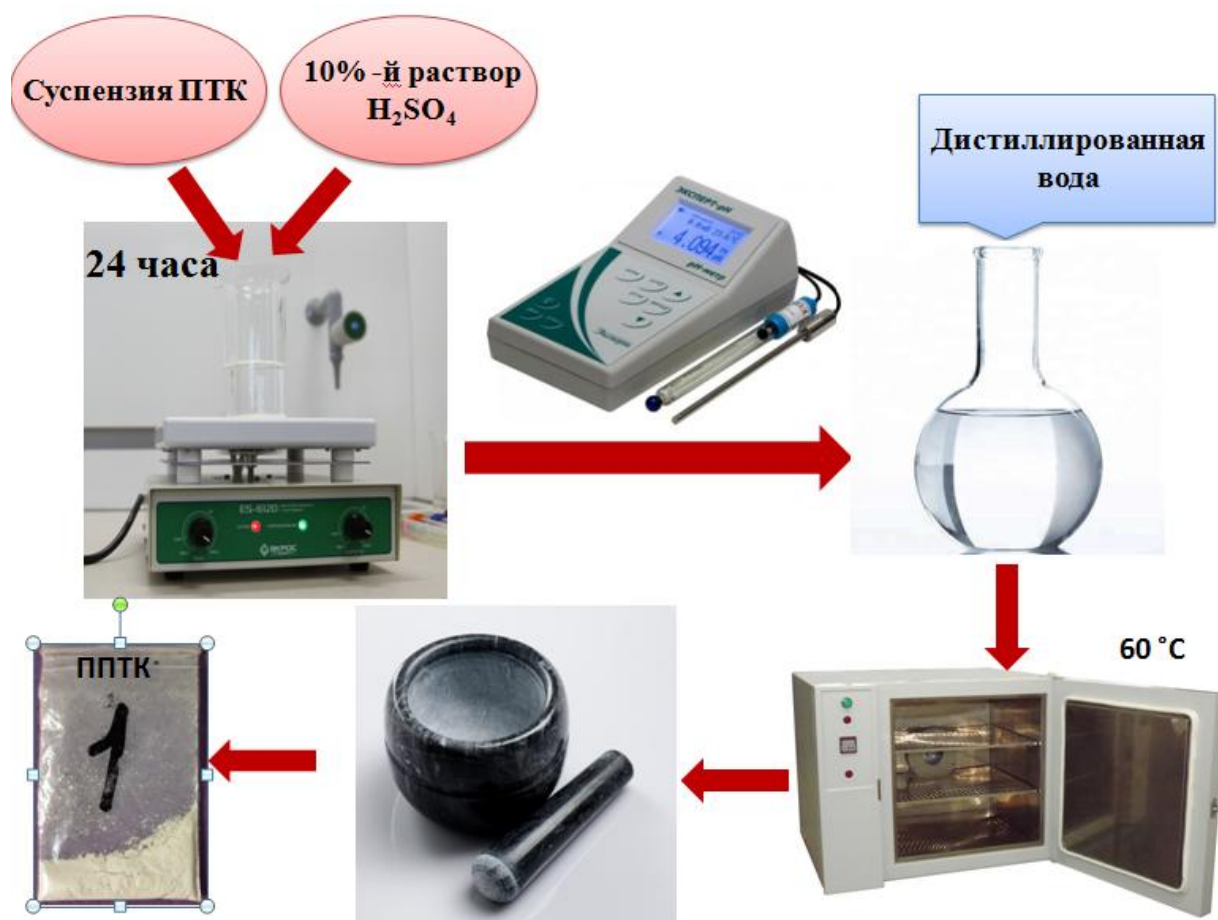
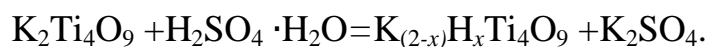
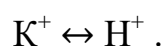


Рисунок 16 – Схема протонирования базового полититаната калия

Варьирование рН в процессе синтеза ПТК приводит к получению продуктов с различным содержанием ионов калия в межслоевом пространстве, которые подвергаются частичному замещению на ионы гидроксония из раствора.



В результате этого процесса происходит внедрение в межслоевое пространство ионов водорода с вытеснением ионов калия по механизму ионного обмена:



Прослеживается зависимость, заключающаяся в следующем: при увеличении кислотности модифицирующей среды количество калия в

получаемом материале снижается при одновременном росте степени протонирования.[56]

2.3 Исследование состава, строения и физико-химических свойств протонированного полититаната калия

2.3.1 Потенциометрия

Измерение значения водородного показателя водных растворов и дисперсий при протонировании полититаната калия осуществляли с помощью рН-метра «рН-150 М» с универсальным стеклянным электродом марки ЭСК-10303.

2.3.2 Рентгенодифракционный анализ

Для порошков ППТК был проведен рентгенофазовый анализ сразу после синтеза и спустя 2 месяца. Структурное состояние и фазовый состав полученных образцов были исследованы методом рентгенодифракционного анализа при помощи дифрактометра ARL X'TRA (рисунок 17)

Идентификацию проводили с помощью программного обеспечения Crystallographic Search-Match Version 3.1.0.2.B с использованием библиотеки международной электронной базы дифракционных стандартов (выпускается компанией ICDD – International Center for Diffraction Data) – базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File – 2).



Рисунок 17 – Дифрактометр ARL X'TRA

2.3.3 Термический анализ

Анализ изменения состояния полититанатов калия с различной степенью протонирования, при нагревании проведен методом термогравиметрического анализа (ТГА) и сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH SDT 449 F3 (рисунок 18).



Рисунок 18 – NETZSCH SDT 449 F3

Исследования проводили в потоке аргона в интервале температур 24 °С – 800 °С при скорости нагревания 10 °С/мин. ТГА заключается в наблюдении за массой навески ППТК в зависимости от изменения ее температуры, в результате мы получили кривые – зависимость массы от температур. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии измеряется теплота химических реакций и фазовых переходов. Метод позволяет одновременно фиксировать тепловые эффекты и изменение массы. Полученная информация позволяет различать эндотермические и экзотермические эффекты на связанные с потерей массы (плавление, кристаллизация) и связанные с ней.

2.4 Компактирование образцов протонированного полититаната калия

Для исследований методом импедансной спектроскопии полученные после протонирования порошки сначала выдерживались в сушильном шкафу 4 часа при температуре 60 °С. После полного высыхания, материалы измельчались в агатовой ступке до получения мелкодисперсного порошка. Из навесок мелкодисперсного порошка массой 0,05г и 0,2г были спрессованы таблетки разной толщины с помощью гидравлического пресса ПРГ под давлением $P=20\text{МПа}$. Размеры таблеток $d=8\text{мм}$, $l=2\text{мм}$; $l=0,05\text{мм}$ На полученные таблетки были нанесены контакты в виде:

1. серебряносодержащей пасты — контактола К13, таблетки просушили сутки при комнатной температуре и провели несколько серий измерений.(рисунок 19)

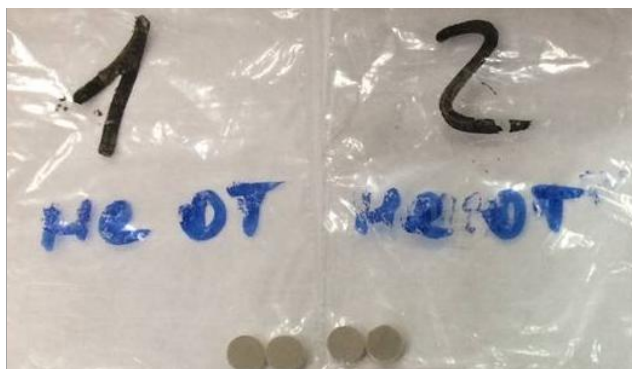


Рисунок 19 – Компактированные образцы ППТК с нанесенным на поверхность серебряным контактолом

2. графитовой пасты - нанесли на поверхность таблеток и вывели контакты, затем просушили 20 минут при комнатной температуре и 1 час в сушильном шкафу при 50 °С, залили эпоксидной смолой, что бы избежать испарения или поглощения влаги из окружающей среды и поместили в сушильный шкаф еще на 2 часа при температуре 60 °С.(рисунок 20)



а – с нанесенным на поверхность графитовым контактолом; б – в эпоксидной смоле; в – контактол графитовый

Рисунок 20 – Компактированные образцы ППТК

2.5 Метод электрохимического импеданса

Благодаря применению импедансного метода для проведения исследований электрохимических систем можно получить данные о

кинетических свойствах электрохимических реакций образца, изменениях происходящих на электродах, тонких методах пассивации и активации и ряде других свойств.

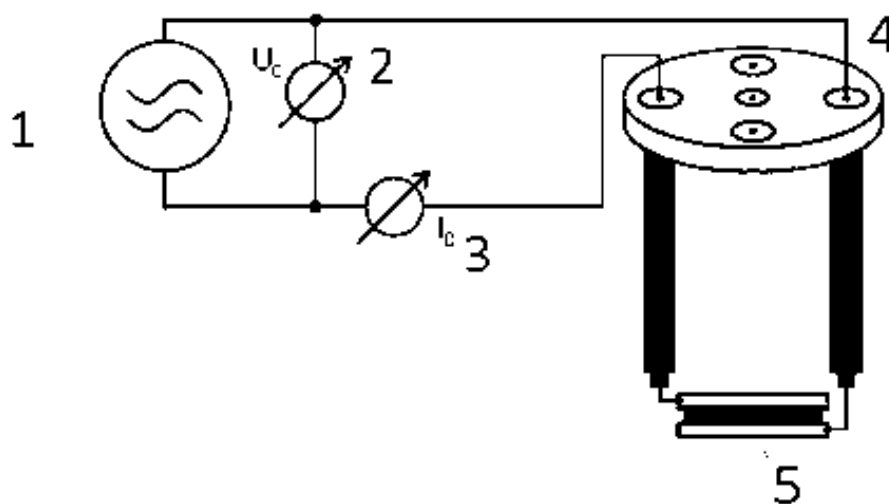
Сущность этого метода заключается в том, что исследуемый образец возмущается синусоидальным сигналом, а информацию об объекте получают от отраженного сигнала. Если данная система линейна, то входной и выходной сигнал будут иметь одинаковые частоты, но разные фазы и амплитуды. Связь между входным и выходным сигналом характеризуется комплексным передаточным коэффициентом, а зависимость передаточного коэффициента от частоты выражает передаточную функцию. Передаточная функция характеризует динамические свойства исследуемого образца в определенном диапазоне частот. Диапазон частот выбирается исходя из процессов, которые необходимо увидеть. Передаточная функция отражает как стационарные так и не стационарные свойства системы.

Для анализа передаточных функций систем пользуются преобразованиями Лапласа. Если система стационарна и находится в стационарном состоянии для всех частот, то выходной сигнал будет стационарным и синусоидальным. Помимо преобразований Лапласа можно использовать более простые Фурье преобразования для характеристик линейных систем. Тогда соотношение между сигналами на входе и на выходе будут определять передаточную функцию в узком смысле. [57]

В течение долгого времени считали, что импеданс представляет собой сопротивление исследуемого объекта по переменному току, но на данный момент такое определение импеданса устарело. Развитие техники эксперимента и теоретических основ привели к рассмотрению импеданса как передаточной функции - электрохимический импеданс представляет собой локальное линейное описание исследуемой системы, которая принимается стационарной и причинно-обусловленной. При данном подходе к толкованию импеданса предъявляются серьезные требования к методике проведения эксперимента, она должна обеспечивать:

1. стационарность объекта
2. приведение объекта в начальное состояние
3. устранение любых внешних воздействий, которые могут повлиять на стационарность объекта
4. возможность работы при слабом синусоидальном сигнале
5. линейный компонент на выходе
6. большой диапазон частот для наблюдаемости всех процессов исследуемого объекта.

Принципиальная схема импедансметра показана на рисунке 21.



1 – генератор; 2 – измеритель напряжения; 3 – измеритель тока; 4 – держатель электрохимической ячейки, 5 – исследуемый объект

Рисунок 21 - Принципиальная схема импедансметра

В качестве выходных параметров определяют:

1. Частоту
2. Действительную (Z') и мнимую (Z'') компоненты электрического импеданса.

Измеренные значения действительной и мнимой частей импеданса (Z' и Z'') из известных зависимостей [58] позволяют определить:

4. Действительную (σ') и мнимую (σ'') компоненты проводимости;
5. Тангенс диэлектрических потерь ($\tan(\delta) = \epsilon''/\epsilon' = Z''/Z'$);
6. Ёмкость конденсатора.
7. Действительную (ϵ') и мнимую (ϵ'') компоненты диэлектрической проницаемости
8. Сопротивление

Основной метод анализа данных, полученных методом импедансной спектроскопии – анализ годографов импеданса, т.е. зависимостей мнимой компоненты импеданса от действительной в координатах Найквиста и Коула-Коула.

Измерения проводили методом импедансной спектроскопии в частотном диапазоне от 0.1 Гц до 1 МГц с амплитудой 500 мВ при температурах от -20 до 90 с шагом 5°C или 10°C и выдержкой при каждой температуре не менее 20 минут до установления равновесия. Использовался жидкостный низкотемпературный термостат (рисунок 22) и импеданс-спектрометр Novocontrol POT/GAL 30V 2A Electrochemical Test Station (рисунок 2.7).



Рисунок 22 - Термостат жидкостный низкотемпературный

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Результаты рентгенодифракционного анализа

Сравнение рентгеновских дифрактограмм порошков базового и протонированного полтитанатов калия (рисунок 23) показали, что в процессе протонирования в структуре аморфного полтитаната калия формируются более упорядоченные участки, о чем свидетельствует появление более узких дифракционных пиков. При комнатных температурах протонированный полтитанат калия имеет рентгеноаморфную структуру.

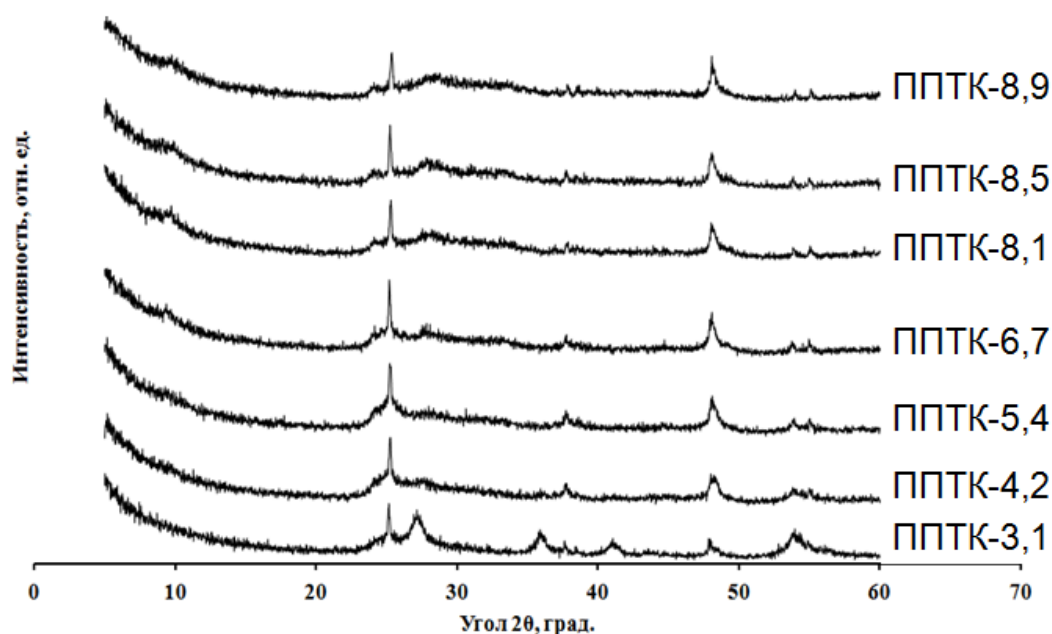
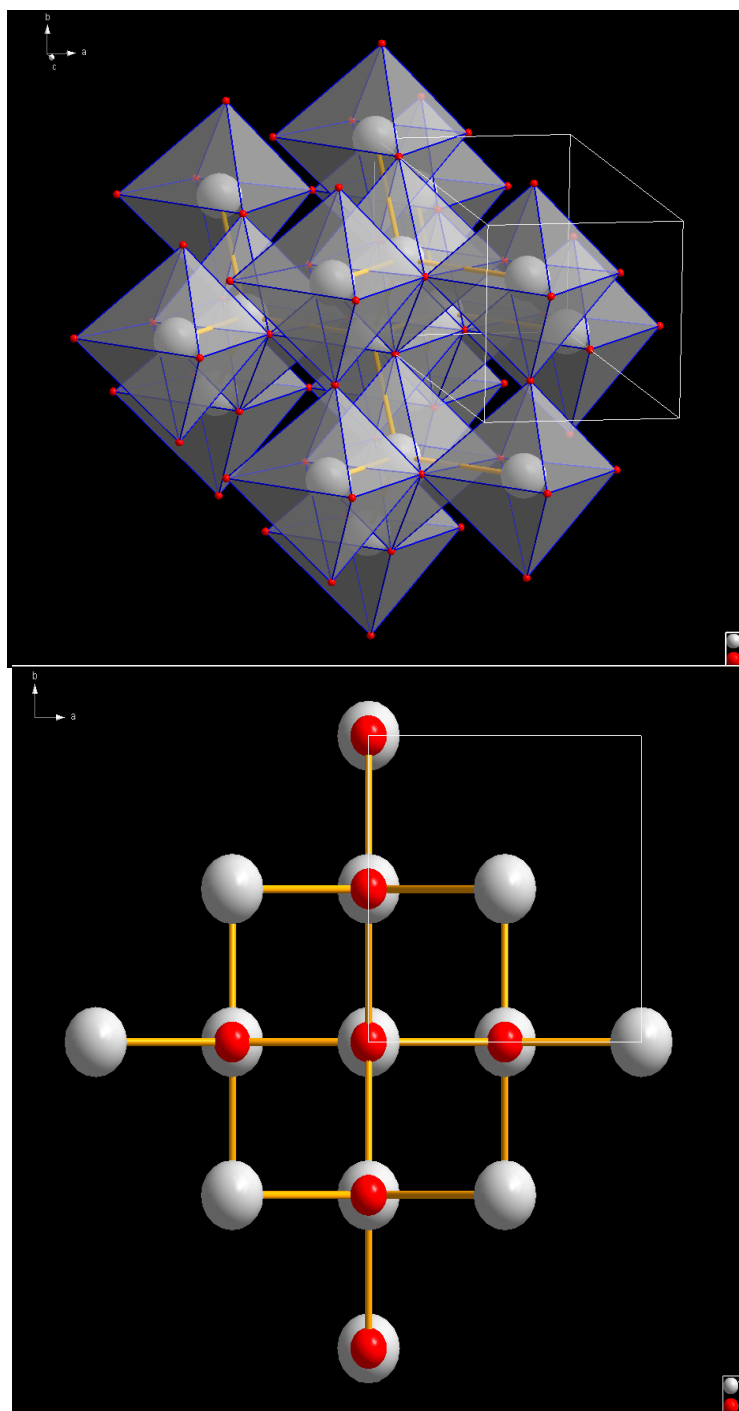


Рисунок 23 – Дифрактограммы ППТК

На рентгеновских дифрактограммах присутствует совокупность рефлексов низкой интенсивности, относящиеся к кристаллической фазе диоксида титана в модификации анатаза (рисунок 24).



Серые круги – Ti; красные – O

Рисунок 24 – Кристаллическая структура диоксида титана в модификации Анатаза

Появление TiO_2 в фазовом составе синтезированных образцов обусловлено относительно низкой стабильностью ППТК, которые подобно структурному аналогу – метастабильной титанатовой кислоте постепенно распадаются на составные компоненты, прежде всего диоксид титана. Однако, спустя месяц после синтеза, анализируя дифрактограммы (рис. 25), в структуре ППТК существенных изменений не обнаружено.

Необходимо отметить, что чем больше степень протонирования, т.е. ниже pH раствора во время обработки, тем активнее процесс распада ППТК. Рефлекс при $\sim 48^\circ$ является характеристическим для структуры полтитаната калия вне зависимости от способа его химического модифицирования.

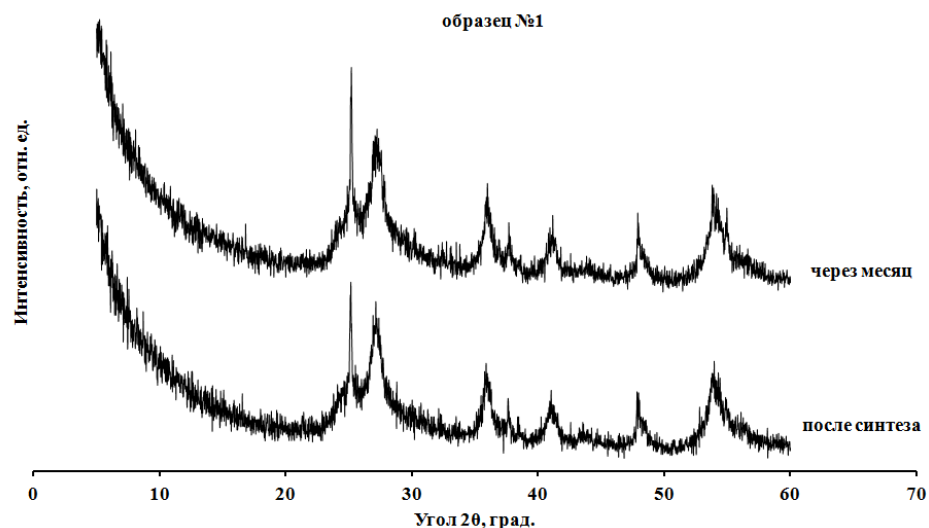


Рисунок 25 – Сравнение дифрактограмм ППТК после синтеза и спустя месяц для образца ППТК-3,1

3.2 Результаты термического анализа

Получены термограммы для образцов ППТК (рисунки 26-28)

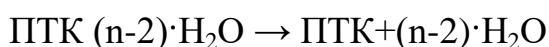
Потеря веса на кривой ТГА на 7,7% соответствует температурному интервалу 46-300°C для образца ППТК-8,9. У образца ППТК-3,1 два температурных интервала 26-600°C уменьшение на 8,17% и 600-800°C на 3,6%. Уменьшение массы на первом участке происходит вследствие потери адсорбционной воды - дегидратации ПТК, затем идет удаление структурной воды из межслойного пространства частиц.

На кривой ДСК для образца с ППТК-8,9 мы наблюдаем 3 эндотермических пика, которые соответствуют температурам 46°C, 122,7°C, 392°C, 506°C; для образца с ППТК-3,1 мы наблюдаем 2 пика, которые соответствуют температурам 28,32°C и 136,5°C.

Из литературы известно, что слоистые титанаты калия можно рассматривать как кристаллогидраты переменного химического состава. На начальном этапе были зафиксированы пики при температурах 46°C и 28°C они показывают переход воды из структурированного в неструктурированное состояние, фактически протекает следующая эндотермическая реакция:



Затем идет удаление воды, освободившейся в результате предыдущей реакции.



Экзотермические пики наблюдаются при температурах 72,2°C, 263,7 °C 470°C(ПТК-8,9); 70,8°C, 272,5°C(ППТК-3,1) они показывают области, где происходит перекристаллизация. В области высоких температур на обеих термограммах присутствуют шумы, которые могут говорить о перекристаллизации образцов. Процессы потери воды в образцах отличаются тем, что у образца ППТК-3,1 потеря воды, как и в базовом ПТК происходит в 2 этапа.

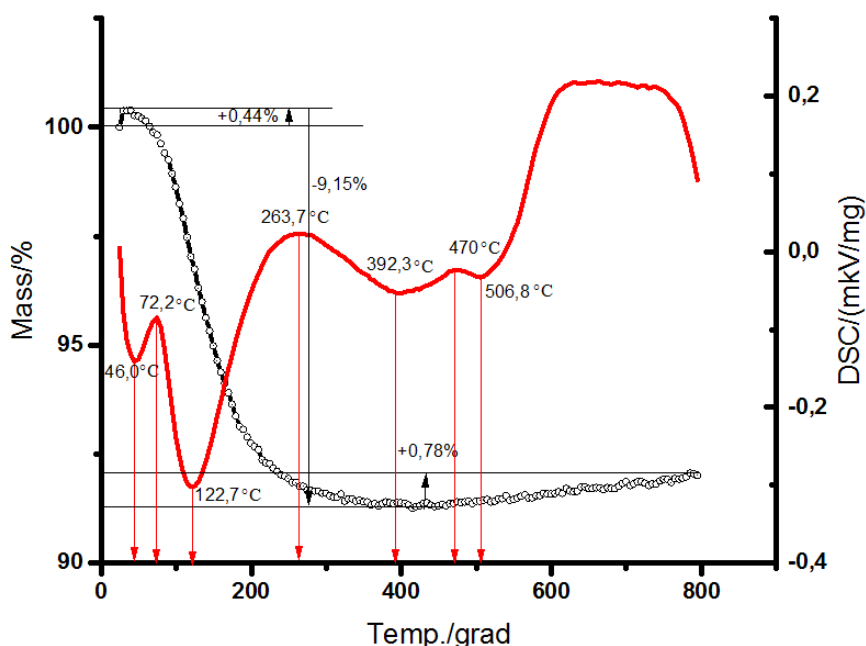


Рисунок 26 – Термограмма образца ППТК-8,9

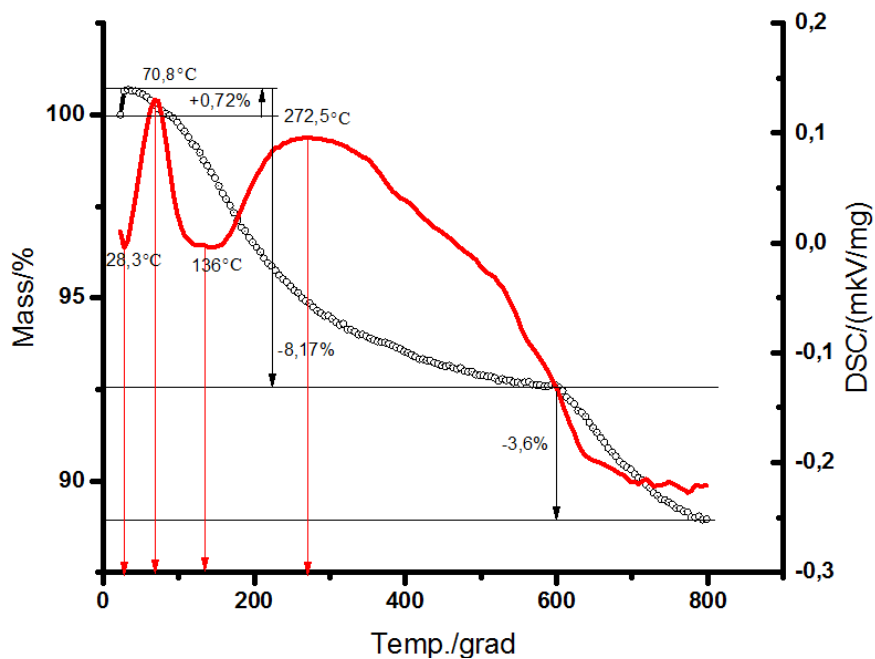


Рисунок 27 – Термограмма образца ППТК-3,1

На рисунке 27 видно, что по мере уменьшения значения рН снижается интенсивность эндотермического пика при 120°C - 130°C.

Очевидно, что кривые ДСК для образцов ППТК-3,1 и ППТК-4,2 в области температур более 200°C отличаются от остальных.

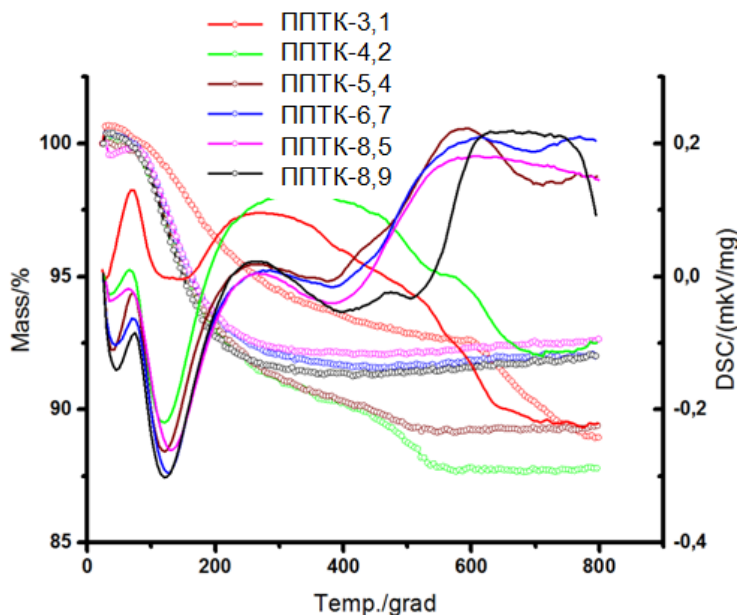


Рисунок 28 – Термограммы ППТК для образцов с разным рН

Результаты обработки кривых ТГА представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Содержание воды в полититанатах каля с различной степенью протонирования

Тип воды	Содержание воды в ППТК, %					
	ППТК-3,1	ППТК-4,2	ППТК-5,4	ППТК-6,7	ППТК-8,5	ППТК-8,9
Адсорбционная	-4,33 (30-200)	-7,08 (30-200)	-7,08 (30-200)	-7,01 (30-200)	-6,21 (30-200)	-7,7 (30-200)
Структурная	-3,61 (200-500)	-4,41 (200-500)	-3,8 (200-500)	-1,89 (200-500)	-1,2 (200-500)	-1,33 (200-500)
Образование соединения	-3,90 (500-800)	-0,9 (500-800)	+0,08 (500-800)	+0,36 (500-800)	+0,62 (500-800)	+0,68 (500-800)
всего	11,84	12,39	10,88	8,9	7,31	9,03

Анализируя данные, приведенные в таблице 3 можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением кислотности (снижением величины рН) так же увеличивается общее содержание воды в составе ППТК
2. Меньше всего адсорбционной воды в образце ППТК-3,1 около 4%, у остальных 7%.
3. Образец ППТК-4,2 содержит самое большое количество структурной воды 4%, у образца ППТК-3,1 на 1% меньше, в дальнейшем с увеличением рН ее количество уменьшается до 1% у образца ППТК-8,9

3.3 Электрофизические и электрохимические свойства протонированного полититаната калия

В настоящей главе приведены результаты исследований компактированных образцов протонированного полититаната калия (ППТК) с различными значениями водородного показателя. Показано, что с увеличением рН образцов увеличивается проводимость, а при нулевой температуре изменяется энергия активации проводимости, обнаружены

изменения энергии активации и скачки электронной проводимости, исследованы зависимости ионной проводимости и термоэффектов от степени протонирования. Показано, что синтезированные порошки ППТК обладают, по-видимому, преимущественно ионной проводимостью.

Изучение электрофизических свойств титанатов и других слоистых соединений различного состава[1] перспективно в связи с возможностью использования их в качестве твёрдых электролитов.

Титанаты калия это обширный класс функциональных материалов, они представляют большой научный и практический интерес как низкотемпературные твердые электролиты в связи с возможностью варьирования величины электропроводности за счет изменения соотношения оксидов титана и калия.

ПТК и композиты, созданные на его основе, имеют очень низкое значение энергии активации, которое колеблется в пределах от 0,07 до 0,25 эВ. Стоит отметить, что носителями заряда в ПТК в широком диапазоне температур (от -25°C до 160°C) являются протоны. Перенос протонов осуществляется по адсорбционной (12%) или кристаллизационной (1,8 %) воде [22] что вместе с наличием слоистой структуры позволяет рассматривать его как твердый электролит.

Однако электрохимические и электрофизические свойства, такие как проводимость, частотные зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса диэлектрических потерь, при нулевых и отрицательных температурах не изучались. Также не изучено влияние степени кислотности на электрохимические свойства, в частности на проводимость.

Для исследований методом импедансной спектроскопии из навесок порошка массой 0,2г были спрессованы таблетки с помощью гидравлического пресса ПРГ под давлением $P=20\text{МПа}$. Размеры таблеток $d=8\text{мм}$, $l=2\text{мм}$; На полученные таблетки были нанесены контакты в виде графитовой и серебряной пасты.

Импедансные исследования, проведенные на импедансметре-потенциостате Novoscontrol, позволили получить годографы импеданса для образцов с разными рН в интервале температур от +60°C до – 26°C. Измерения проводили в частотном диапазоне от 0,1 Гц до 1 МГц с амплитудой 50мВ при температурах от -20 до 90 с шагом 5°C или 10°C и выдержкой при каждой температуре не менее 20 минут до установления равновесия.

При проведении исследования электрофизических свойств ППТК методом импедансной спектроскопии нами были использованы 2 вида контактов серебряные и графитовые. После проведения ряда измерений было принято решение остановить выбор на графитовом контактоле, так как при использовании серебряных контактов по мере проведения измерений сопротивление образца увеличивается (рисунок 29). На высоких частотах дуга, характерная для базового ПТК присутствует только на графике, соответствующем первому измерению, при дальнейших измерениях она не обнаруживается. Вероятно, это происходит в следствии встраивания серебра в решетку ППТК. При этом зависимость проводимости от рН неоднородная(рисунок 30). Наблюдается увеличение ионной проводимости по сравнению с использованием графитовых контактов.

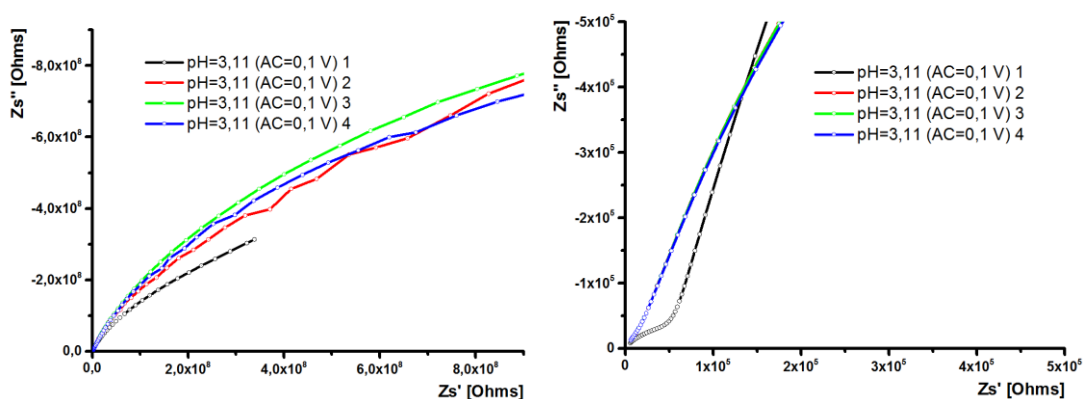


Рисунок 29 – Годографы импеданса образца ППТК-3,1 и комнатной температуре с серебряными контактами

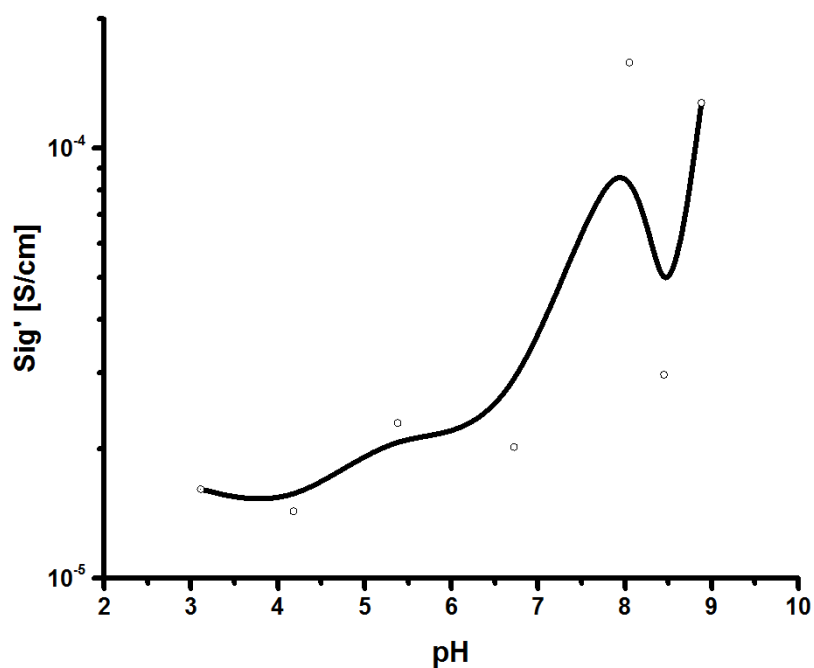


Рисунок 30– Зависимость ас-проводимости от величины рН при комнатной температуре для серебряных контактов

На рисунке 31 представлены экспериментальные годографы импеданса, где Z_s'' и Z_s' мнимая и реальная составляющие импеданса $Z(f)$ соответственно, измерения проводили с использованием графитовых контактов.

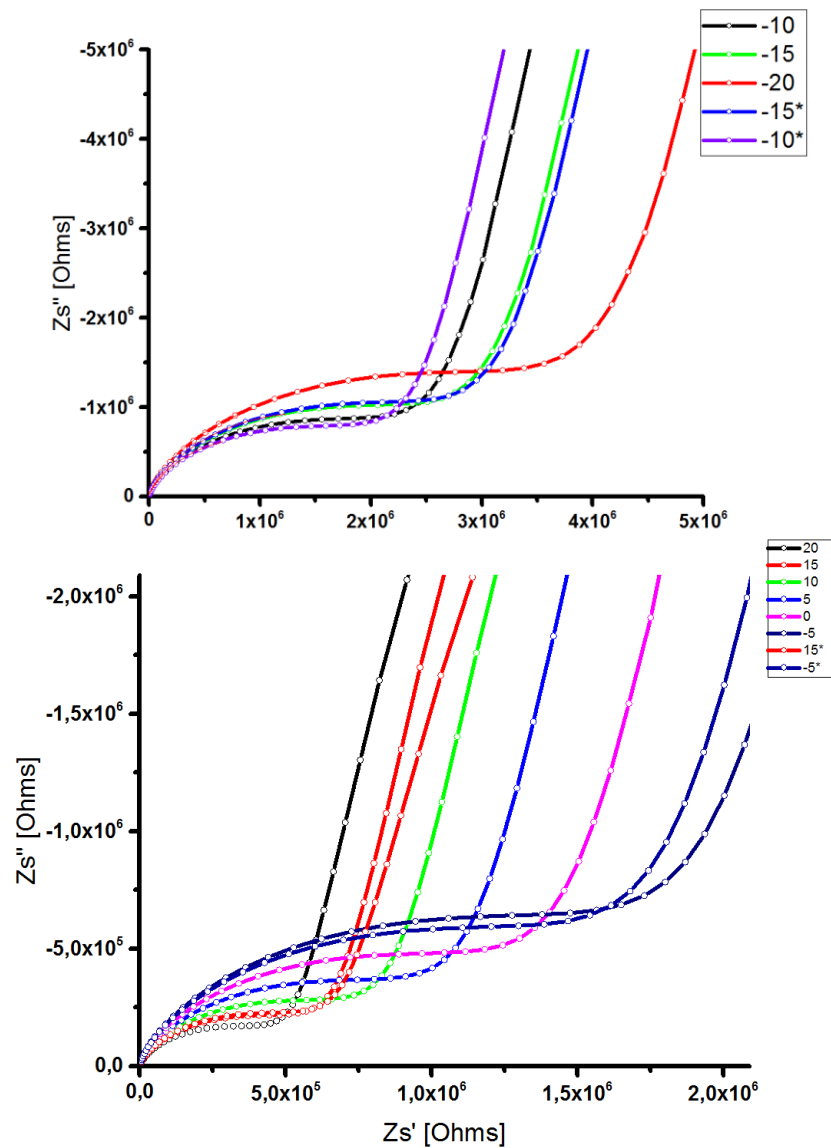


Рисунок 31 – Типичные для полтитанатов годографы импеданса при различных температурах для образца ППТК-3,1

В области низких частот годографы имеют наклон характеризующий наличие импеданса Варбурга (диффузионного импеданса), что характерно для случая базового ПТК. На высоких частотах графики зависимостей $Zs''=f(Zs')$ имеют форму дуги. Экстраполируя дуги годографов на ось Ox -реального сопротивления (Zs'), можно определить объемное сопротивление образцов при различных температурах (рисунок 32).

Температурную зависимость кинетических характеристик термически активируемых процессов можно описать уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где k - кинетическая характеристика;

A - константа (предэкспоненциальный множитель);

R - универсальная газовая постоянная равная $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

T - абсолютная температура, К;

E_a - энергия активации (зависит от природы вещества и протекающего процесса), $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$.

Температурная зависимость проводимости для ППТК также описывается аррениусовской зависимостью - для всех образцов зависимость проводимости от обратной абсолютной температуры хорошо аппроксимируется прямой линией.

Преобразуем уравнение (2) для удельной проводимости и получим зависимость (3) .

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Поскольку проводимость обратно пропорциональна удельному сопротивлению (4), подставим это уравнение в (5), получим расчетную формулу для проводимости: (6)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}, \quad (6)$$

где S - площадь контакта (таблетки, имеющей форму круга с известным диаметром), R - активное сопротивление, l - толщина таблетки.

Из уравнения окружности (7) выражаем x_1, x_2 - получаем систему уравнений (8).

$$(x-x_c)^2 + (y-y_c)^2 = R^2 \quad (7)$$

$$\begin{cases} x_1 = x_c + \sqrt{R^2 - (y - y_c)^2} \\ x_2 = x_c - \sqrt{R^2 - (y - y_c)^2} \end{cases} \quad (8)$$

$y = 0$, так как точка лежит на оси Ox

Рассчитываем удельную электропроводность по формуле (6), подставляя вместо R - x_2 (x_1 можно пренебречь, так как оно очень мало по сравнению с величиной x_2). R, x_1, x_2, y_c - рассчитываем с помощью программы Origin Pro 8.

Определение значения энергии активации проводим графическим методом - по тангенсу угла наклона прямой в координатах натуральный логарифм проводимости от обратной температуры (рисунок 37).

$$E_a = -k \cdot \text{tg} \gamma \cdot 1000, \quad (9)$$

где $k=8,617 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$ - постоянная Больцмана

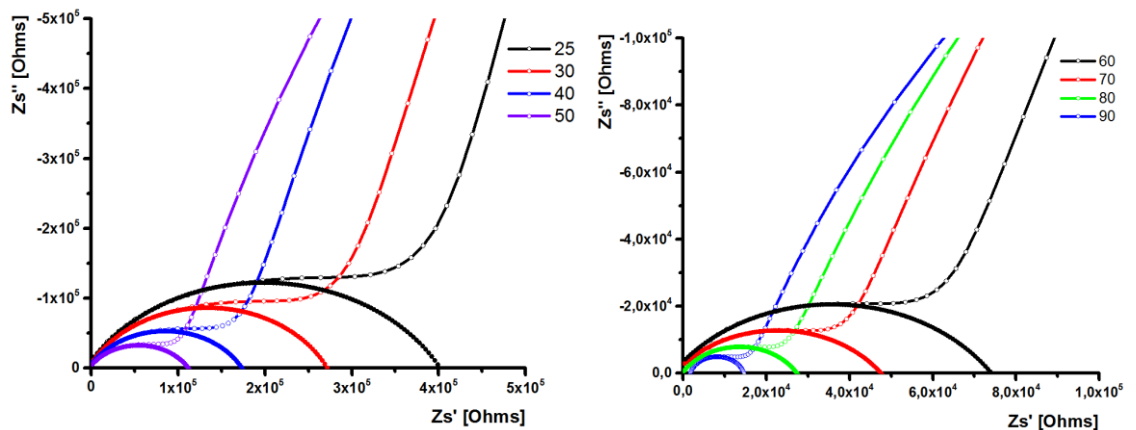


Рисунок 32– Экстраполяция дуги годографа на бесконечно высокую частоту для образца ПТК-3,1

Так же установлено, что по мере увеличения рН сопротивление уменьшается, но есть исключение - образец ППТК-4,2 имеет самое большое сопротивление. На термограмме этого образца так же обнаружена самая большая потеря в весе, общее содержание воды – 12,39%, из них 4,41% – структурной.

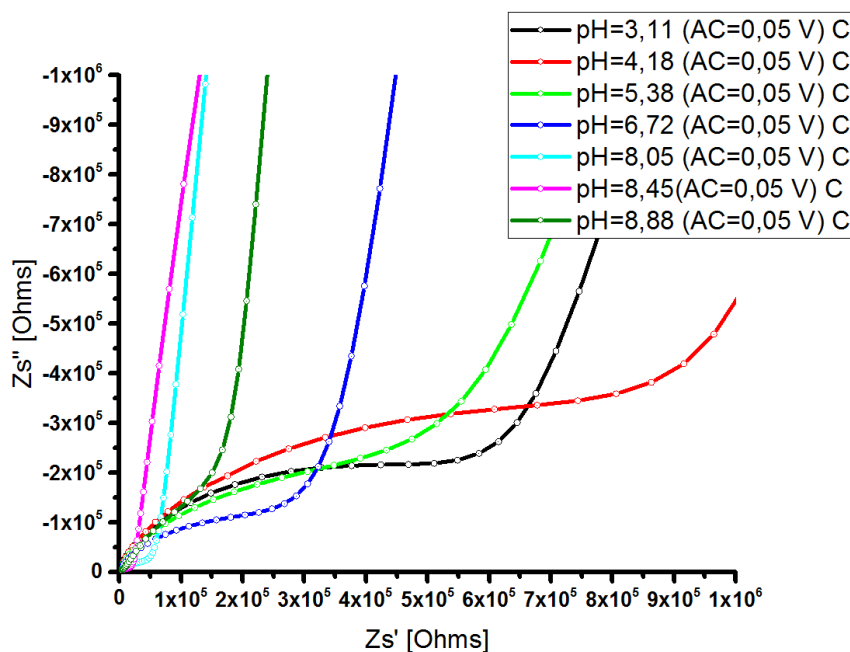


Рисунок 33 – Сравнение сопротивления образцов с разным рН при комнатной температуре

Вычисленные значения σ -проводимости при частоте исследуемого сигнала 0,01 и 0,1 Гц от степени протонирования представлены на рисунке 3.13. В щелочной среде проводимость слабо изменяется и в интервале рН 6,72 - 9 может быть представлена прямой зависимостью. Начиная от рН=6,72 и до рН= 3,11 наклон резко изменяется и при рН=3,11 ППТК достигает максимальной проводимости.

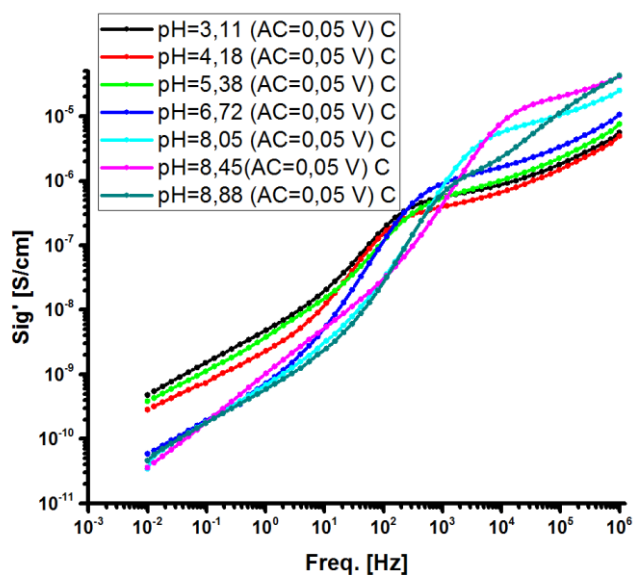
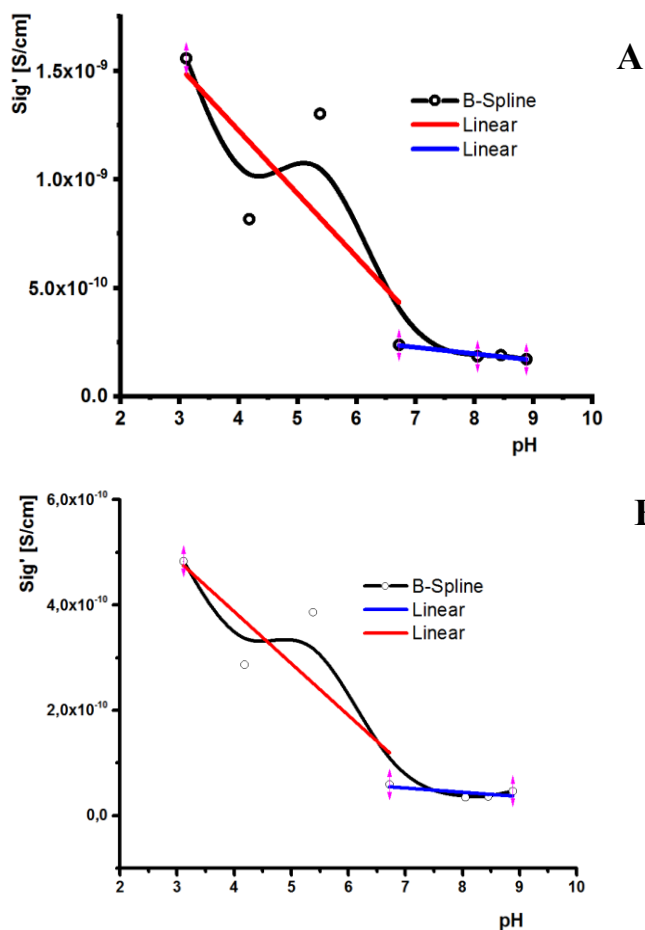


Рисунок 34 – Зависимость проводимости от частоты при комнатной температуре и амплитуде 0,05В



А-0,1В и 0,1Гц; Б-0,05В и 0,01Гц

Рисунок 35 – Зависимость dc-проводимости от величины рН при разной амплитуде

Ионная проводимость или ас-проводимость вычислялась из пересечения годографов импеданса с осью реальных сопротивлений, как обратная величина сопротивлений. График зависимости ас-проводимости при частоте исследуемого сигнала 10^6 Гц от рН при комнатной температуре и амплитуде 0,05В представлен на рисунке 36. Наблюдается зависимость обратная σ_s -проводимости: в кислой среде проводимость слабо изменяется и может быть представлена прямой линией, а вот начиная с рН=6,72 и до рН=8,88 ас-проводимость начинает резко расти, достигая при рН=8,88 своего максимального значения. Следует отметить, что при измерениях на разной амплитуде значения ас-проводимости одинаковые.

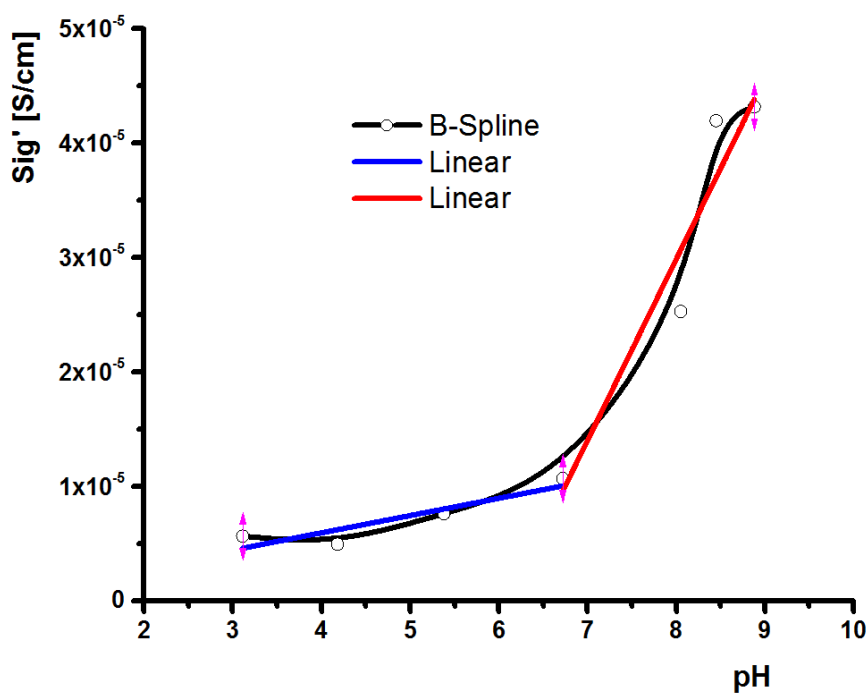


Рисунок 36 – Зависимость ас-проводимости от величины рН при комнатной температуре

Линейная аррениусовская зависимость для образца ППТК-8,9 от нулевой температуры и до 60°C (рисунок 37) позволяет определить энергию активации, которая равна 0,298 эВ. После нулевой температуры и вплоть до -26°C также наблюдается линейная зависимость с энергией активации 0,147эВ. Уменьшение энергии активации с уменьшением температуры, по-видимому, связано с упорядочением структуры адсорбционной воды в

межкристаллитных пространствах и более легкому переносу протонов в упорядоченной среде.

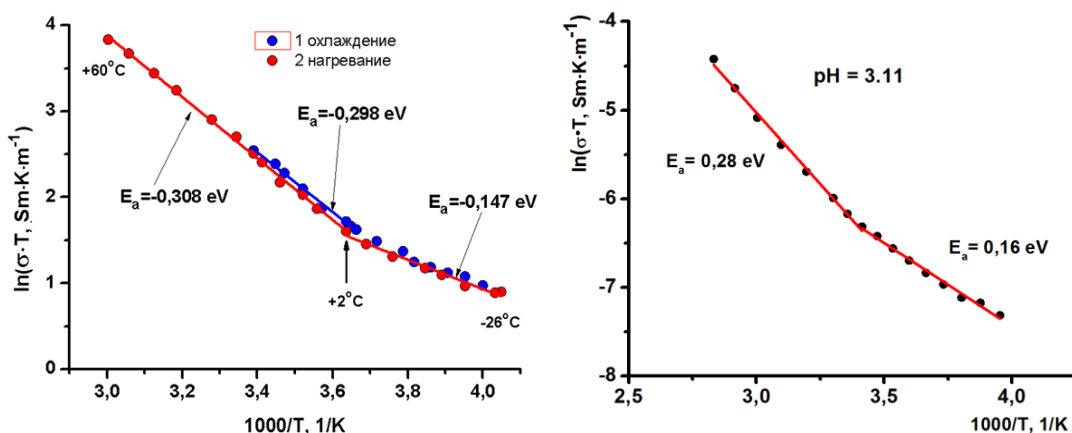


Рисунок 37 – Зависимость ионной проводимости от обратной температуры для ППТК-8,9; ППТК-3,1

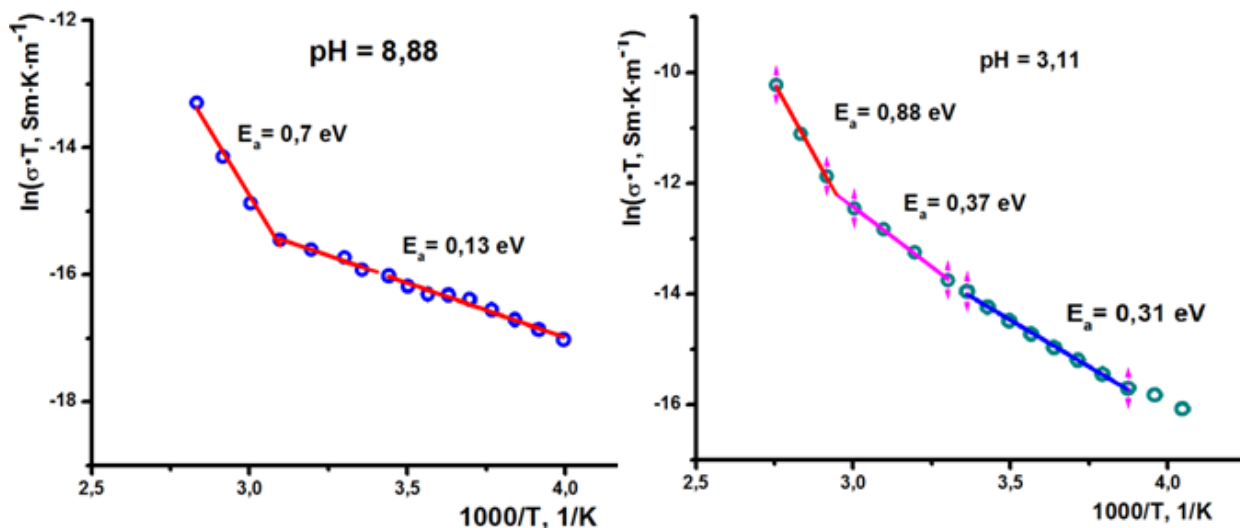


Рисунок 38 – Зависимость электронной проводимости от обратной температуры для ППТК-8,9 и ППТК-3,1

Зависимости реальной составляющей проводимости от частоты при разных рН позволяют оценить характер изменения проводимости (рисунок 39). При высоких частотах преобладает ионный характер проводимости, при низких частотах электронная. Однако, электронная проводимость определяется только если рабочий электрод является необратимым. В нашем случае используются графитовые электроды, являющиеся необратимыми. Поэтому, определяемая проводимость при низких частотах носит, видимо,

электронный характер и изменяется в интервале $10^{-9} \dots 10^{-10}$ См/см. При экстраполяции частотных зависимостей проводимости на частоту 0,01 Гц получаем электронные проводимости при температурах от -20 до $+60^\circ\text{C}$ (рисунок 38)

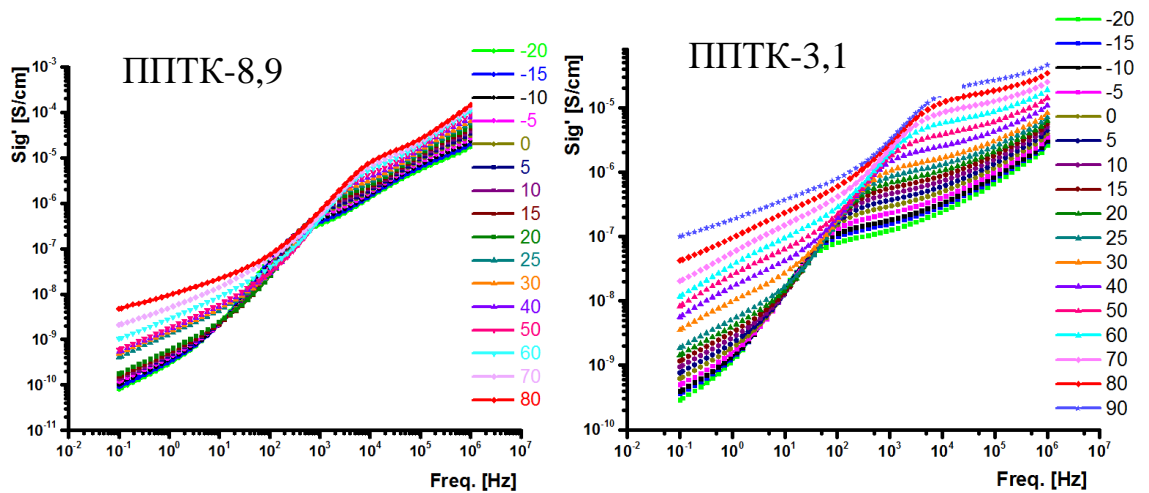


Рисунок 39 – Зависимость реальной составляющей проводимости от частоты при температурах от -20 до $+60^\circ\text{C}$

Диэлектрическая проницаемость ППТК достигает максимума при минимальном значении рН и равна приблизительно $10^5 \dots 10^6$. При максимальном значении рН диэлектрическая проницаемость равна 10^4 (рисунок 40).

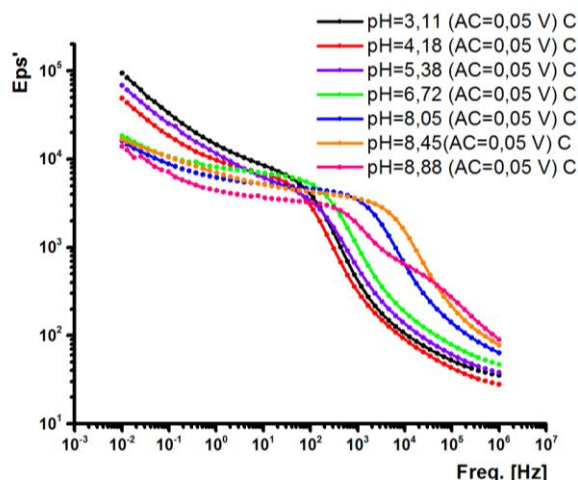


Рисунок 40 – Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты при комнатной температуре

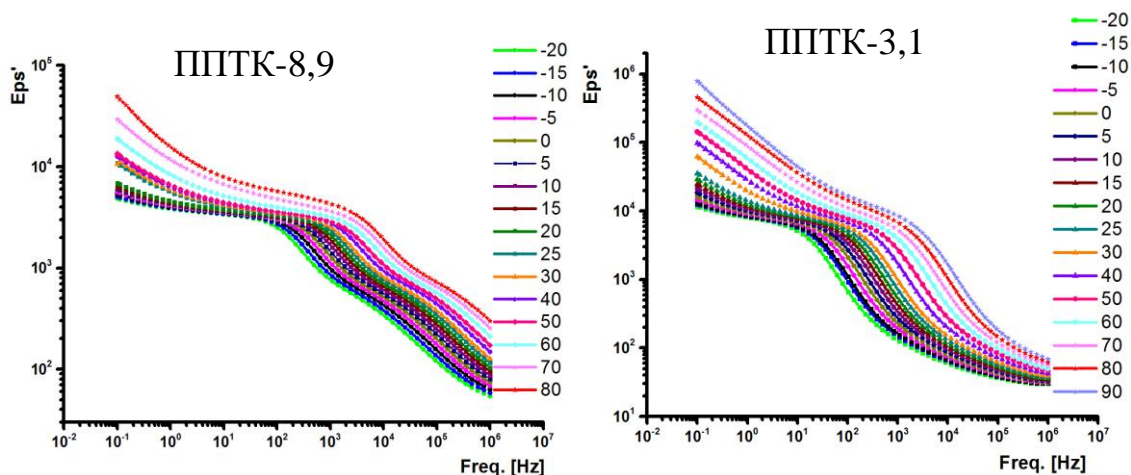


Рисунок 41 – Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты при различной температуре для ППТК-8,9 и ППТК-3,1

Тангенс угла потерь имеет разную картину при разных рН (рисунок 42). При рН=3,11 наблюдаются два пика потерь, большой при частоте 10^4 , маленький в области 0,1 – 1 Гц. При рН = 8,88 максимальные потери фиксируются при низких частотах, на высоких пик потерь минимален. Пики на частотной зависимости тангенса диэлектрических потерь говорят о смене механизма проводимости.

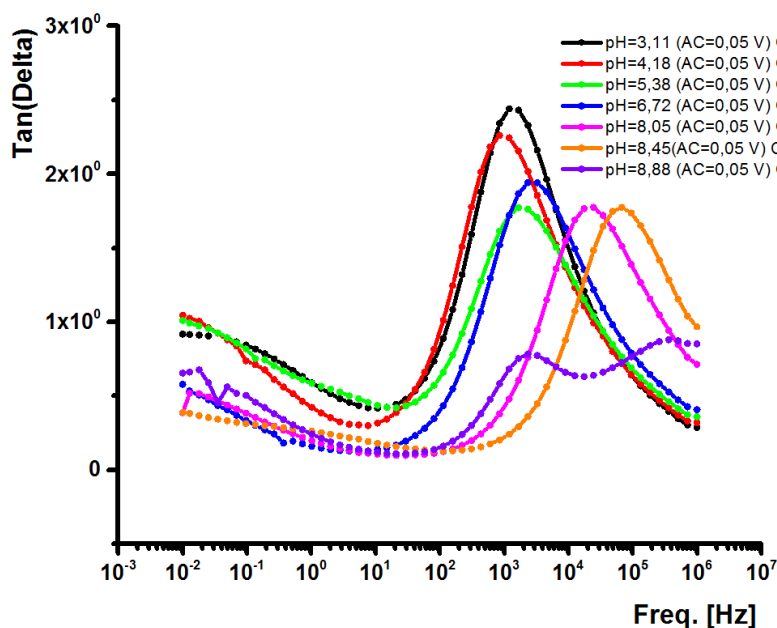


Рисунок 42 – Зависимость тангенса потерь от частоты при комнатной температуре

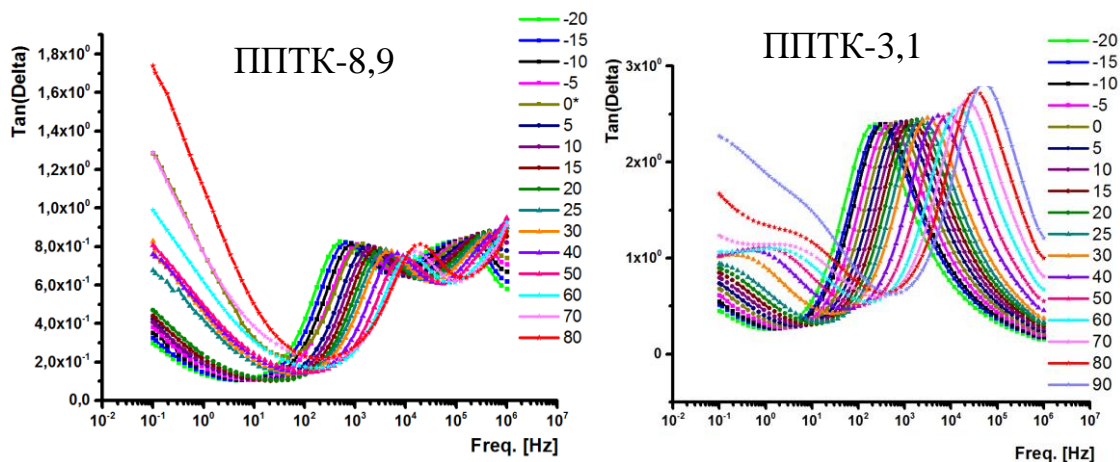


Рисунок 43 – Зависимость тангенса потерь от частоты при различной температуре для ППТК-8,9 и ППТК-3,1

На рисунке 44 показаны вольтамперные характеристики для образца №1 с рН=3,11, снятые при амплитуде 0,5В(А) и 1В(Б) с разной скоростью (графитовые контакты). На рисунке 45 для образца №7 с рН=8,88 при амплитуде 0,5В контакты так же графитовые.

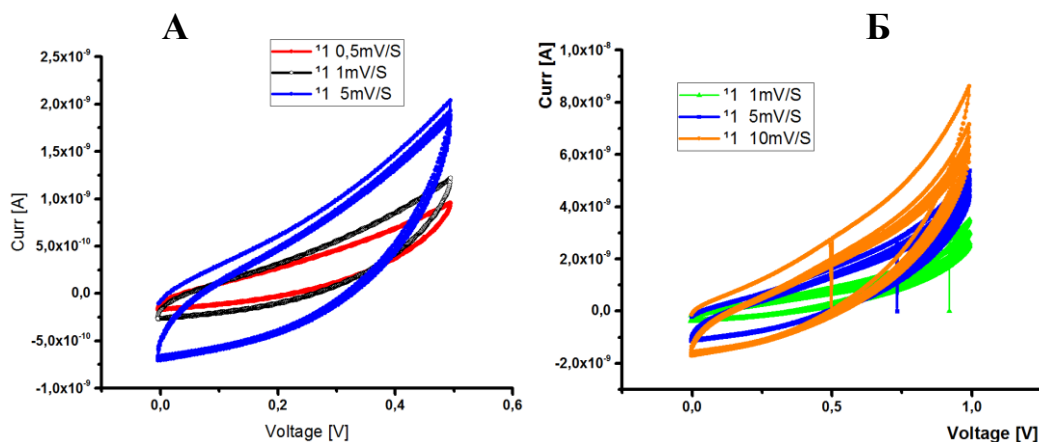


Рисунок 44 - Вольтамперные характеристики ячейки С/ППТК/С для образца ППТК-3,1

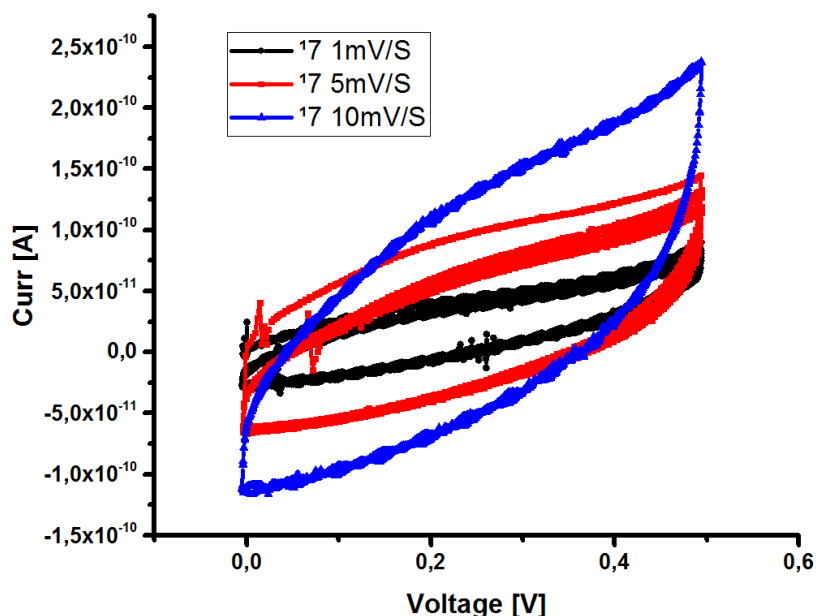


Рисунок 45 - Вольтамперные характеристики ячейки С/ППТК/С для ППТК-8,9

Ёмкость рассчитывали по графикам зависимостей $I(t)$ с использованием программы Origin Pro 8 по формуле 10:

$$C = \frac{\int_{t_1}^{t_2} i dt}{\Delta E} \quad (10)$$

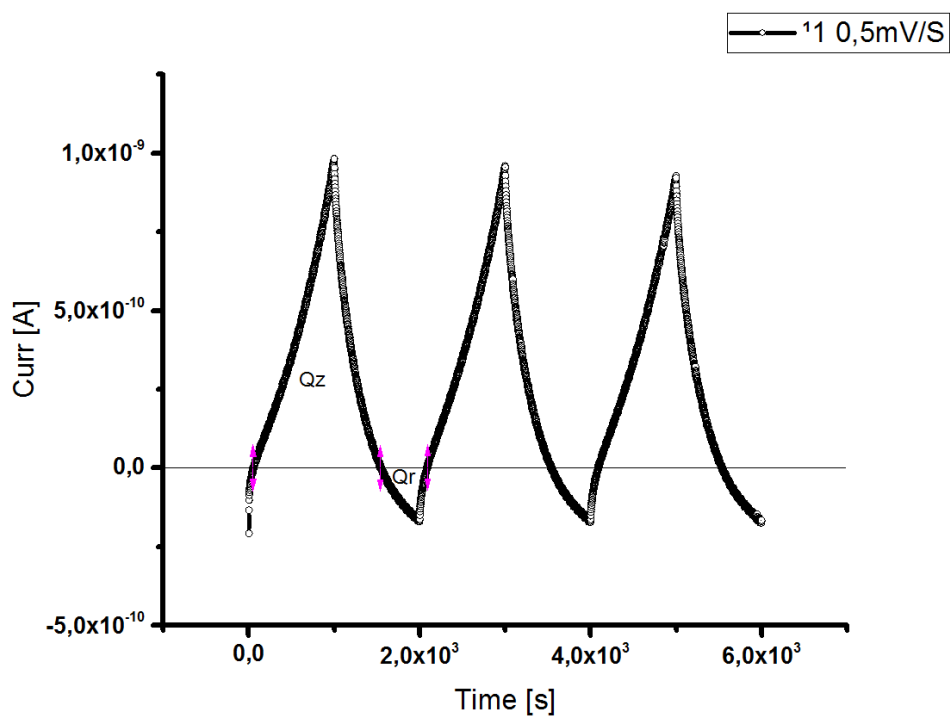
где C – ёмкость макета конденсатора [Ф]; t_1 и t_2 – соответственно время начала и конца зарядного или разрядного циклов [с]; i – величина электрического тока, как функция времени [А]; t – время [с], ΔE – окно потенциалов, в котором снималась вольтамперограмма [В].

Определенные емкости представлены в таблице 4. Из полученных данных видно, что с увеличением рН и скорости развертки емкость ячейки уменьшается. Самая большая емкость достигается у образца ППТК-3,1 при скорости развертки 0,001 В/с амплитуде 0,5В - $3,3 \cdot 10^{-6}$ Ф.

По мере увеличения рН емкость ячейки уменьшается, самое большое значение емкости $3,3 \cdot 10^{-6}$ Ф получено для ППТК-3,1 при амплитуде 1В, скорости развертки 10^{-3} В/с.

Таблица 4 - Рассчитанные значения емкостей для ячеек с ППТК

образец	Амплитуда, В	Скорость развертки В/с	Емкость, Ф
ППТК-3,1	0,5	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
		0,001	$1,5 \cdot 10^{-6}$
		0,005	$5,1 \cdot 10^{-7}$
		0,01	$3,7 \cdot 10^{-7}$
	1	0,001	$3,3 \cdot 10^{-6}$
		0,005	$1,1 \cdot 10^{-6}$
		0,01	$8,1 \cdot 10^{-7}$
ППТК-8,9	0,5	0,001	$1,2 \cdot 10^{-7}$
		0,005	$4,2 \cdot 10^{-8}$
		0,01	$3,9 \cdot 10^{-8}$



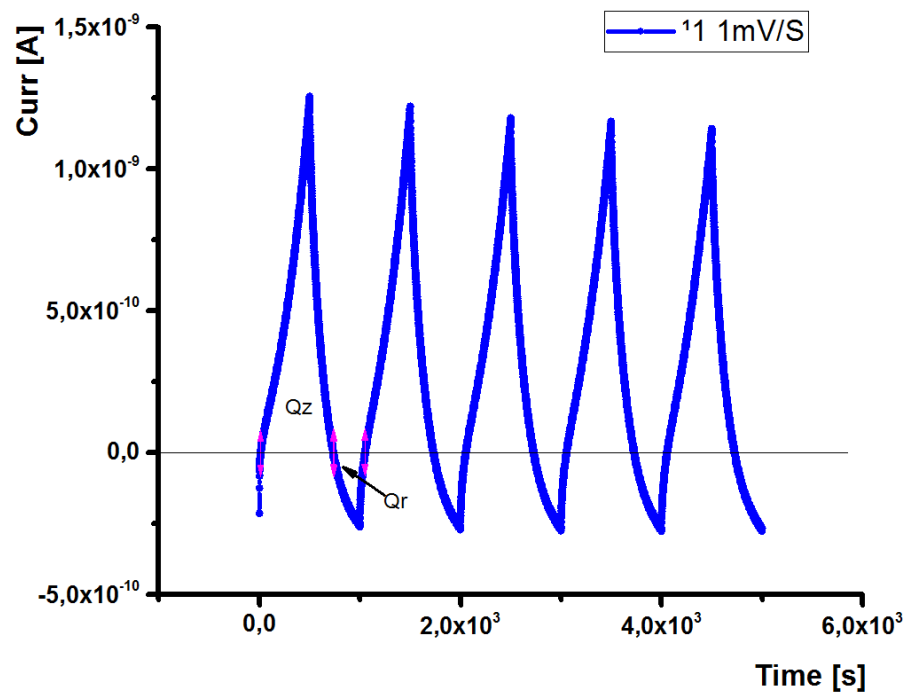


Рисунок 46 – Зависимость тока от времени для образца ППТК-3,1 при амплитуде 0,5В и разной скорости развертки

Из графиков, представленных на рисунке 46, очевидно:

$$Q_{\text{заряда}} \neq Q_{\text{разряда}}$$

это говорит о присутствии больших потерь по току.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены порошки ПТК с различной степенью протонирования, изготовлены компактированные образцы.

2. Изучены термические свойства ПТК с различной степенью протонирования; показано, что потеря воды происходит в несколько стадий; установлено, что с увеличением кислотности модифицирующей среды увеличивается общее содержание воды в составе ППТК.

3. Установлено, что в процессе протонирования в структуре аморфного ПТК формируются более упорядоченные участки. Полученные порошки содержат кристаллическую фазу диоксида титана в модификации анатаз.

4. Определена электронная составляющая проводимости ППТК, которая является функцией температуры и изменяется от 10^{-10} до 10^{-9} См в зависимости от рН. Вычислена ионная составляющая проводимости, которая принимает значения от 10^{-6} до 10^{-5} См. Показано, что максимальной проводимостью обладают образцы ППТК, полученные при наибольшем значении рН модифицирующей среды.

Вычислены энергии активации ионной проводимости, которые изменяются от 0,15 эВ до 0,31 эВ в зависимости от рН модифицирующей среды. Показано, что при температуре 0°С изменяется величина энергии активации и характер проводимости. Установлено, что при понижении температуры энергия активации уменьшается.

Определены энергии активации электронной составляющей проводимости, которые изменяются от 0,7эВ до 0,13 эВ в зависимости от температуры.

5. Собраны и испытаны макетные образцы накопителей энергии на основе ППТК. Максимальной емкостью ($3,3 \cdot 10^{-6}$ Ф) обладают образцы на основе ППТК-3,1.

Настоящая работа по выбранному направлению является пионерской и в дальнейшем будет продолжена.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Harada, H. Sadanaga E. Potassium hexatitanate fibers for use as reinforcement // Book Potassium hexatitanate fibers for use as reinforcement / EditorGoogle Patents, 1995.
2. Higashi, K. Noncrystalline composite alkali metal titanate composition and friction material / K. Higashi, M. Yasuda // Book Noncrystalline composite alkali metal titanate composition and friction material / EditorGoogle Patents, 2012.
3. Brixner, L. H. Alkali metal titanate reflective underlayer / L. H. Brixner, S. H. Patten // Book Alkali metal titanate reflective underlayer / EditorGoogle Patents, 1975.
4. Leoutsacos, L. G. Thermally stable fibrous alkali metal titanates / Leoutsacos L. G., Gullledge H. C., Gunter T. // Book Thermally stable fibrous alkali metal titanates / EditorGoogle Patents, 1968.
5. Itoi, N. Method for manufacturing potassium titanate // Book Method for manufacturing potassium titanate / EditorGoogle Patents, 2012.
6. Kobayashi I. Composite fibers of potassium hexatitanate and titanium dioxide // I. Kobayashi, Y. Aramaki // Book Composite fibers of potassium hexatitanate and titanium dioxide / EditorGoogle Patents, 1995.
7. Electrophysical properties of ceramic articles based on potassium polytitanate nanopowder modified by iron compounds/ A. V. Gorokhovskii et. al // Glass and Ceramics. – 2015. – V. 72.– № 1-2. – P. 54-56.
8. Synthesis of potassium and barium titanates in the molten salt mixtures and solid state reactions in the obtained systems / A. V. Gorokhovskii et. al // Башкирский химический журнал. – 2009. – V. 16, № 3. – P. 32-35 .
9. Local atomic arrangement and electronic configuration of nanocrystalline zinc oxide hybridized with redoxable 2D lattice of manganese oxide / T. W Kim et. al // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111, № 45. – P. 16774-16780.
10. Mesoporous iron oxide-layered titanate nanohybrids: Soft-chemical synthesis, characterization, and photocatalyst application/ T. W. Kim et. al // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112, № 38. – P. 14853-14862.

11. Transformation of layered titanate nanosheets into nanostructured porous titanium dioxide in polycation solution / P. Wen et. al // Microporous and mesoporous materials. – 2008. – V. 116, № 1-3. – P. 147-156.
12. Li, G. Synthesis of $K_2Ti_6O_{13}$ whiskers by the method of calcination of KF and TiO_2 mixtures / G. Li, Wang, J. Hong // Materials research bulletin. – 1999. – V. 34, № 14-15. – P. 2341-2349.
13. Thermodynamic modeling and experimental verification for ion-exchange synthesis of $K_2O \cdot 6TiO_2$ and TiO_2 fibers from $K_2O \cdot 4TiO_2$ // N. Bao et. al [и др.] // Fluid Phase Equilibria. – 2002. – V. 193, № 1-2. – P. 229-243.
14. Synthesis of single-crystal barium titanate nanorods transformed from potassium titanate nanostructures // S.O. Kang et. al // Materials Research Bulletin. – 2008. – V. 43, № 4. – P. 996-1003.
15. Li, Q. Facile ion-exchanged synthesis of Sn^{2+} incorporated potassium titanate nanoribbons and their visible-light-responded photocatalytic activity // Q. Li, T. Kako, J. Ye // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36, № 8. – P. 4716-4723.
16. Гороховский, А. В. Высокотемпературная техническая керамика на основе сложных титанатов, имеющих структуру голландита / Н. В. Горшков [и др.] // Новые огнеупоры. – 2017. № 8. – С. 43-47.
17. Викулова, М. А. Разработка технологии получения высокоэффективных фотокатализаторов для очистки сточных вод / М. А. Викулова, А. В. Гороховский // Математические методы в технике и технологиях-ММТТ. – 2014. № 13. – С. 114-118.
18. Кузнецова, А. Фотокатализаторы на основе полититаната калия, модифицированного ионами переходных металлов в процессах, сопровождающихся выделением водорода в водно-спиртовых растворах / А. Кузнецова, Н. Архипова // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 4, № 1. – С. 77.

19. Влияние типа поверхностно-активного вещества на структуру порошков полититаната калия, диспергированных в воде / Е. В. Третьяченко [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 5. – С. 56-60.
20. Analysis of the effect of preparation conditions for potassium polytitanates on their morphological properties / I. N. Burmistrov et. al // Refractories and Industrial Ceramics. – 2012. – V. 52, № 6. – P. 393-397.
21. Использование модифицированных наноразмерных частиц полититаната калия и физических методов модификации эпоксидных составов с целью повышения их эксплуатационных свойств / А. Мостовой [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 1. – С. 138-149.
22. Aguilar-González, M. Á. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO₂ doped potassium titanate / M. Á. Aguilar-González, A. V. Gorokhovskiy, A. Aguilar-Elguezabal // Materials Science and Engineering: B. – 2010. – V. 174, № 1-3. – P. 105-113.
23. Квантово-химическое моделирование поверхности полититанатов / А. Шевелев [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2014. № 6. – С. 1169-1172.
24. Sanchez-Monjaras, T. Potassium polytitanates. Synthesis, characterization and thermal behavior by sintering of self-toughened ceramic materials / T. Sanchez-Monjaras, A. Gorokhovskiy, J. Escalante-Garcia // Book of Abstracts of VI International Conf. "Solid State Chemistry". Prague – 2004. – P. 128-130.
25. Коленько, Ю. В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов; [МГУ им. МВ Ломоносова] М., 2004. – С. 1169-1172.
26. Landmann, M. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ / M. Landmann, E. Rauls, W. Schmidt // Journal of physics: condensed matter. – 2012. – V. 24, № 19. – P. 19-53.
27. Thompson, T. L. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes / T. L. Thompson, J. T. Yates // Chemical reviews. – 2006. – V. 106, № 10. – P. 4428-4453.

28. Тимонов, А. Твердые полимерные электролиты: структура, свойства и применение / А. Тимонов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 8. – С. 69-75.
29. Укше, Е.А. Твердые электролиты. /Е.А.Укше, Н.Г. Букун.– М.: Изд-во «НАУКА», 1977. – 175 с.
30. Вечер, А. А. Твердые электролиты. / А. А. Вечер, Д. В. Вечер // – Минск: Изд-во Университетское, 1988. – 106 с.
31. Гуревич, Ю. Особенности термодинамики суперионных проводников / Ю. Гуревич, Ю. Харкац // Успехи физических наук. – 1982. – Т. 136, № 4. – С. 693-728.
32. Суперионная проводимость, эффекты переключения и памяти в кристаллах $TlInSe_2$ и $TlInTe_2$ / Р. Сардарлы [и др.]// Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 11. – С. 1441-1445.
33. Филиппов, А. Образование нанопериодических структур на основе кеггиновских и лакунарных анионов фосфорновольфрамовой кислоты и катионных ПАВ /А. Филиппов, А. Коваленко, В. Ильин // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 25, № 17. – С. 144-146
34. Машадиева, Л. Ф. Фазовые равновесия в системе $Ag-AgI-TlI-Tl$ / Л. Ф. Машадиева, М. Б. Бабанлы // . Соросовский образовательный журнал. – 2011. – Т. 8, № 12. – С. 70-74.
35. Controllable approach for the synthesis of titanate derivatives of potassium tetratitanate fiber / M. He, et. al // Journal of materials science. – 2004. – V. 39, № 11. – P. 3745-3750.
36. Liu, Y. Synthesis of hexatitanate and titanium dioxide fibers by ion-exchange approach / Y. Liu, T. Qi, Y. Zhang // Materials research bulletin. – 2007. – V. 42, № 1. – P. 40-45.
37. Tournoux, M. Layered $K_2Ti_4O_9$ and the open metastable TiO_2 (B) structure / M. Tournoux, R. Marchand, L. Brohan // Progress in solid state chemistry. – 1986. – V. 17, № 1. – P. 33-52.

38. A short solid-state synthesis leading to titanate compounds with porous structure and nanosheet morphology / L. Körösi et. al // Microporous and mesoporous materials. – 2012. – V. 147, № 1. – P. 53-58.
39. Jung, K. Synthesis of high surface area potassium hexatitanate powders by sol-gel method / K. Jung, Y.G. Shul // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1996. – V. 6, № 3. – P. 227-233.
40. Синтез и электрохимические свойства полтитаната калия, допированного серебром / В. Г. Гоффман [и др.] // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – Т. 4, № 2 (60). – P. 63-68.
41. Effect of pH on electrical and optical properties of sol-gel derived microcrystalline Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films / S. C. Roy et. al // Applied surface science. – 2004. – V. 236, № 1-4. – P. 306-312.
42. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts / V. G. Goffman et. al // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 615. – P. 526-529.
43. Строение и свойства гетероструктурных нанопорошков полтитаната калия модифицированных в водных растворах солей переходных металлов / Е. В. Третьяченко [и др.] // V Всероссийская конференция по наноматериалам: сб. материалов, г. Звенигород. – 23-27 сентября 2013 г. – С. 84-85.
44. Влияние водородного показателя на фоторазложение метиленового синего под действием солнечного света при участии модифицированных полтитанатов калия / Д. С. Ковалева [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2015. – Т. 7, № 2. С. 100-125.
45. Ковалева, Д. С. Структура, сорбционные и фотокаталитические свойства протонированных и модифицированных переходными металлами полтитанатов калия; ФГБОУ ВО Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. – Саратов, 2016. – 171 с.
46. Кривенков, М. С. Исследование структурного состояния полтитаната калия, замещенного железом / М. С. Кривенков, А. И. Комяк, А. А. Новакова

// Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2014. № 1.

47. Взаимодействие наноразмерных полититанатов калия с растворами солей переходных металлов / Е. В. Третьяченко [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 1. С. 175-179.

48. Полититанаты калия, интеркалированные ионами никеля, и их термические превращения / А. В. Гороховский [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 11. – С. 1775-1780.

49. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts / V.G. Goffman et. al // Journal of alloys and compounds. – 2014. – V. 615. – P. 526-529.

50. Изучение электрохимических и электрофизических свойств полититаната калия, интеркалированного AgI, методом импедансной спектроскопии / О. С. Телегина [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2013. – Т. 13, № 2. С. 75-90.

51. Импедансная спектроскопия полититаната калия, модифицированного солями кобальта / А. Ковнев [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2014. – Т. 14, № 3. С. 87-102.

52. Shimizu, T. Super-capacitor energy storage for micro-satellites: Feasibility and potential mission applications / T. Shimizu, C. Underwood // Acta Astronautica. – 2013. – V. 85. – P. 138-154.

53. Шабанов, О. Высокоточная электропроводность суперионных проводников α -RbAg₄I₅, α -KAg₄I₅, α -KCu₄I₅ / О. Шабанов, Р. Качаев, Л. Казиева // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, № 8. – С. 119-123.

54. Handbook of solid state batteries and capacitors. / M. Z. Munshi. : World Scientific, 1995.

55. Ionics. / A. L. Despotuli, A. V. Andreeva, B. Rambaby, 2007.

56. Sanchez-Monjaras, T. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratios / T. Sanchez-Monjaras, A. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91, № 9. – P. 3058-3065.

57. Здравко, Б. Электрохимический импеданс. / Б. Здравко: Наука, 1991. 457 с.
58. Ivanov-Shits, A. Ionika tverdogo tela / A. Ivanov-Shits, I. Murin // Solid-State Ionics), St. Petersburg: S.-Peterburg. Univ. – 2000. – V. 1. – P. 305-310.