

УДК 546.56

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО AgI, МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**О. С. Телегина, В. Г. Гоффман, А. В. Гороховский, М. Е. Компан¹, Е. В. Третьяченко, Н. В. Горшков, А. В. Ковнев***Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., Россия*¹*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: vdoff@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.03.13 г.

Синтезирован новый композиционный материал на основе полититаната калия и ионного проводника иодида серебра с экстремально высокой диэлектрической проницаемостью. Исследованы импедансные и диэлектрические характеристики полученного материала.

Ключевые слова: титанаты калия, интеркалирование, проводимость, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, время релаксации.

The new composite material on the basis of polytitanates of potassium and the ionic conductor of iodide of silver with extremely high dielectric permeability is synthesized. Impedance and dielectric characteristics of the received material are investigated.

Key words: potassium polytitanates, interkalirovaniye, properties, conductivity, dielectric permeability, tangent of angle of dielectric losses, relaxation time.

ВВЕДЕНИЕ

Высокоёмкие накопители электрической энергии (суперконденсаторы) на основе конденсаторов с твёрдым или полимерным электролитом — это новый и перспективный вид устройств для накопления, хранения и транспортировки электрической энергии. Применение таких накопителей увеличивает энергетическую эффективность генерирующих мощностей за счёт выравнивания суточных нагрузок, систем автономного электропитания жилищ и электро- и гибридного транспорта, городского освещения и широкого спектра радиоэлектронных устройств. Создание накопителей энергии на принципе накопления энергии в двойном электрическом слое имеет существенные преимущества по сравнению с химическими аккумуляторами и батареями. Они имеют большой ресурс работы, мало зависят от температуры, имеют более высокие мощности и в соответствии с теоретическими расчётами могут иметь в 5–10 раз более высокие удельные энергетические характеристики.

Для создания высокоёмких конденсаторов на основе диэлектриков нужны материалы с высокой диэлектрической проницаемостью, превосходящие титанат бария в сотни и тысячи раз. Одним из таких материалов может быть полититанат калия (ПТК), представляющий собой слоистые нанокристаллы чешуйчатой формы, имеющие толщину 20–80 нм и эффективный диаметр 200–800 нм. За

счёт изменения условий синтеза возможно получение частиц полититаната калия различного размера, в форме индивидуальных кристаллов или их агломератов; при этом молярное отношение $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ в полититанате регулируется в широких пределах (от 3.8 до 6.6). Кристаллическая структура самих частиц полититаната калия построена из слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами (структура лепидокрокита), сгруппированных в двойные цепи и состоящих из трёх- и четырёхзвенных фрагментов [1]. 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 [2]. На микро- и макроуровне частицы полититаната калия имеют квазиаморфный характер, и их химический состав может быть представлен формулой $\text{K}_2\text{O}-n\text{TiO}_2-m\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2 \div 11$, а $m = 0.1 \div 1.0$. Большие расстояния между слоями титанкислородных полианионов в полититанате калия позволяют легко проводить интеркаляцию в его структуру даже крупноразмерных органических молекул и ионов, в частности, он легко интеркалируется ионами серебра и молекулами йодида серебра.

Целью настоящей работы является разработка материалов с высокой диэлектрической проницаемостью на основе полититанатов калия [1] и исследование их электрохимических и электрофизических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные порошки ПТК были синтезированы в соответствии с методикой [3] в расплаве солей при обработке порошка оксида титана (анатаз 99%, средний размер частиц 7 мкм) в солевом расплаве. Реакционную смесь, содержащую TiO_2 (15 мас.%) и расплав, состоящий из KOH по ГОСТ 24363–80 (15 мас.%) и KNO_3 по ГОСТ 4217-77 (масс. 70 мас.%), выдерживали в тигле в муфельной печи при температуре 500°C в течение 2 ч. Полученный продукт 4 раза промывали дистиллированной водой, взятой к содержимому тигля в соотношении 20 : 1 и отфильтровывали с помощью бумажного фильтра Whatman № 40. Полученный титанат калия (ТК) представлял собой аморфное вещество, имеющее мольное соотношение $\text{TiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 3.93$.

Интеркалирование ТК йодидом серебра проводили по растворной технологии. На конечном этапе полученный коллоидный раствор отстаивался, сливалась вода, осадок сушили в шкафу при температуре 50°C в течение 4–5 ч, затем полученный материал растирали в мелкодисперсный порошок, из которого прессовали таблетки размером: $d = 12$ мм, $l = 0.8 \div 1.1$ мм при давлении ~500 МПа с помощью гидравлического пресса ПРГ. На полученные образцы наносили контакты в виде серебросодержащей пасты — контактола К13, и сушили при комнатной температуре.

Определение электрохимических и электрофизических параметров проводилось методом импедансной спектроскопии на переменном токе в диапазоне частот от 50 Гц до 2 МГц с амплитудой измерительного сигнала 10 мВ, при температурах от –26 до +150°C с шагом 5 или 10 градусов с выдержкой при каждой температуре не менее 10 мин до установления равновесия. Проводимость, тангенс угла диэлектрических потерь, действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости определяли на основе экспериментальных зависимостей, полученных с помощью импедансметров Z2000 и Z350 по двухэлектродной схеме. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью программ Zveiw, OriginPro и SAI.

Морфологические исследования проводили на электронном сканирующем микроскопе Phenom proX. Объектами исследования были таблетки компактированного ТК, интеркалированного йодидом серебра. Полученные изображения (рис. 1) четко фиксируют светлые зёрна йодистого серебра со средним размером ~0.5–2 мкм, причём видны как отдельные зёрна, так и кластеры, состоящие из нескольких десятков зёрен. Кластеры и зёрна равномерно распределены в объёме матрицы полититаната калия.

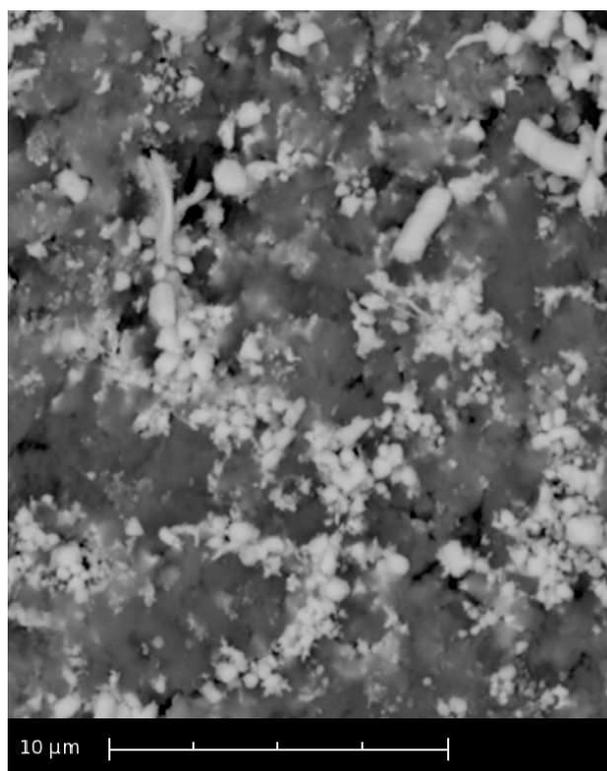


Рис. 1. Электронная фотография композита титаната калия, интеркалированного йодидом серебра. Светлые зёрна — йодид серебра

Термогравиметрические исследования (DSC Q600) зафиксировали два этапа потери массы при нагревании титаната калия. Первый этап потери 10.7% массы, очевидно, относится к потере адсорбционной воды при температурах 60–400°C (рис. 2), Второй этап потери массы начинается при температуре 450°C и продолжается до 600°C с потерей 1.8%. Второй этап связан с потерей кристаллизационной воды.

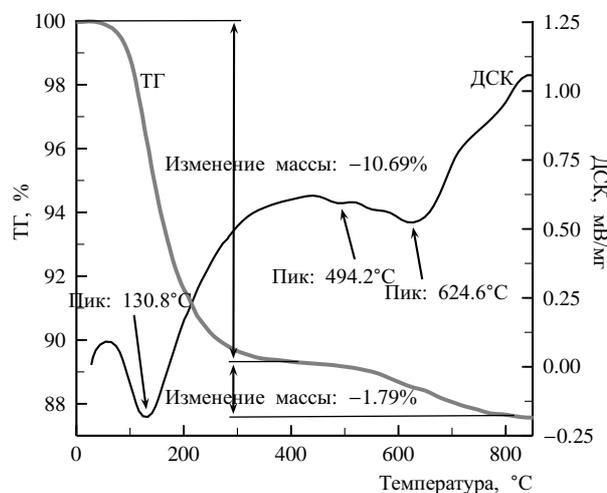


Рис. 2. Термограмма интеркалированного титаната калия

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены типичные экспериментальные годографы импеданса титаната калия для различных температур. Графики зависимостей $Z'' = f(Z')$, где Z'' и Z' — мнимая и реальная составляющие импеданса как функции от частоты, имеют форму дуги на высоких частотах и линейные участки при низких частотах. Объёмное сопротивление определялось экстраполяцией высокочастотной дуги на бесконечно большую частоту до пересечения с осью реальных сопротивлений [4]. Вычисленные значения ионной проводимости для разных температур удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса (рис. 4)

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

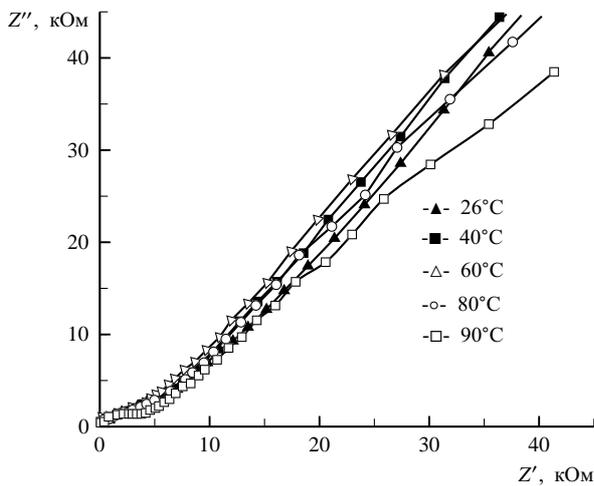


Рис. 3. Годографы импеданса интеркалированного титаната калия

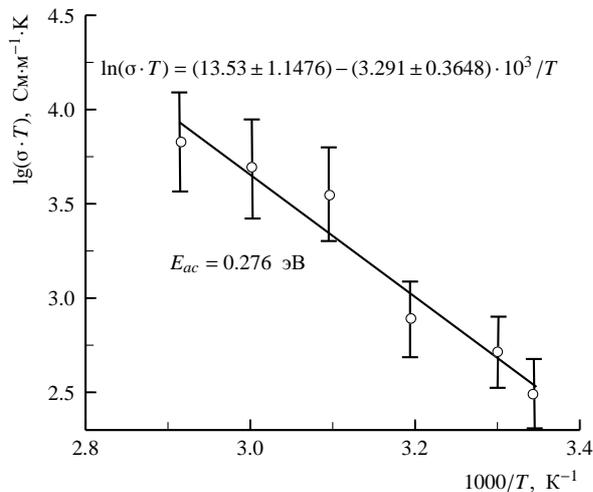


Рис. 4. Температурная зависимость ионной проводимости. Энергия активации — 0.276 эВ

где энергия активации проводимости $E_a = 0.27$ эВ. Для чистого, базового титаната калия энергия активации проводимости меняется от 0.17 до 0.10 эВ в зависимости от содержания адсорбционной воды [5]. Высокое значение энергии активации для интеркалированного ТК относительно базового может объясняться возникновением барьерных эффектов между кластерами йодида серебра и матрицей ТК.

Для оценки величины dc -проводимости при различных температурах были построены зависимости $\sigma' = f(\lg f)$. В области низких частот эти зависимости имеют линейный характер и экстраполяция их на инфранизкую частоту (0.1 Гц) позволяет определить значения σ' от температуры. Анализ полученных результатов показал, что электропроводность на постоянном токе допированного титаната калия при комнатной температуре составляет $\sigma_{dc} \sim 2 \cdot 10^{-6}$ См/м. Температурная зависимость σ_{dc} хорошо описывается зависимостью (рис. 5)

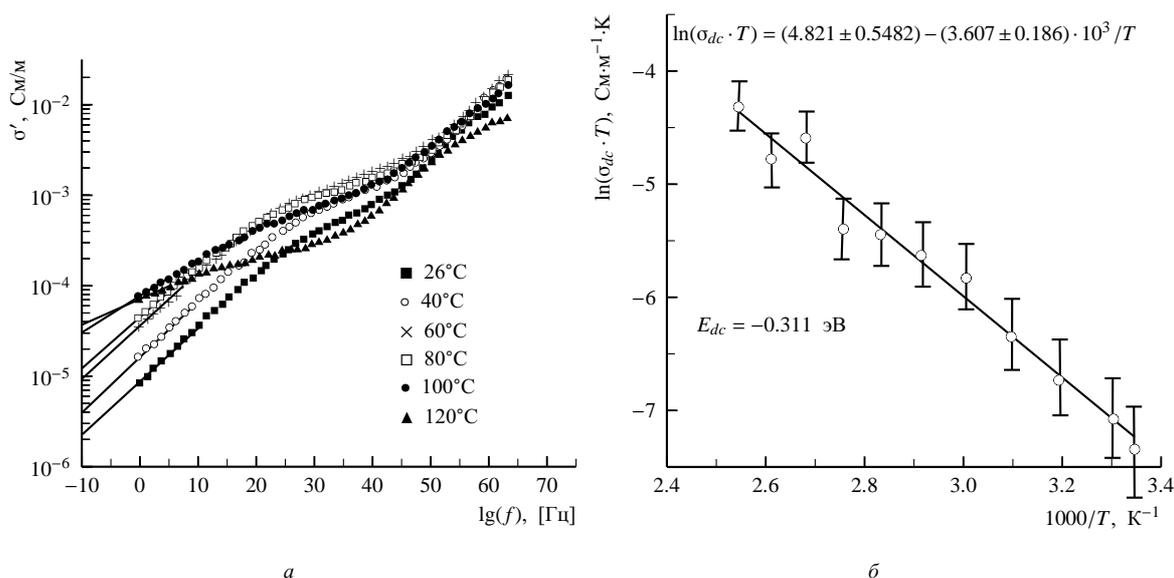
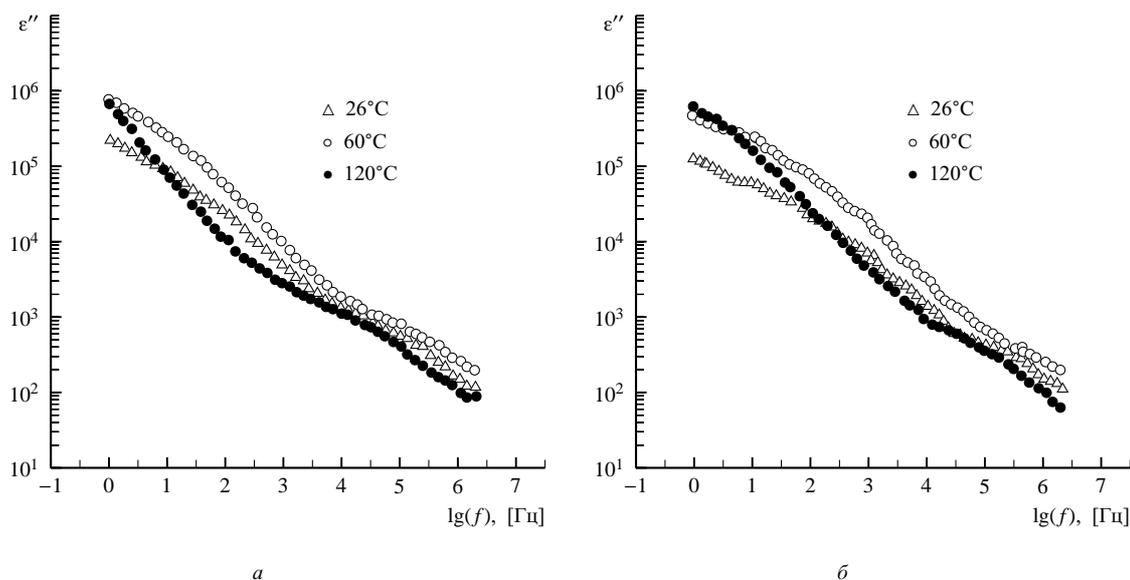
$$\sigma_{dc} T = \sigma_{dc0} \exp\left(-\frac{E_{dca}}{kT}\right),$$

где σ_{dc0} — аппроксимированное значение σ_{dc} на нулевую температуру, E_{dca} — энергия активации носителей заряда постоянного тока, которая составляет 0.311 эВ.

Найденные значения σ_{dc} позволяют определить комплексную удельную проводимость σ_{ac}^* , обусловленную только диэлектрической поляризацией [6] $\sigma_{ac}^* = (\sigma' - \sigma_{dc}) + j\sigma''$ на определённых фиксированных частотах. Аналогично, вычисляем мнимую составляющую диэлектрической проницаемости ϵ''_{dp} , обусловленную только диэлектрической поляризацией [7] по соотношению

$$\epsilon''_{dp} = \epsilon'' - \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0 \omega}.$$

Частотные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ''_{dp} составляющих диэлектрической проницаемости при разных температурах приведены на рис. 6. В частотных зависимостях диэлектрической проницаемости обычно выделяются два плато [8]. Первая область при низких частотах, характеризующаяся экстремально высокими значениями ϵ' , является следствием формирования области пространственного заряда вблизи электродов. Второе плато соответствует диэлектрической проницаемости исследуемого материала и при максимальных частотах достигает предельно низких значений ϵ_{∞} . Для базового титаната калия наблюдаются оба плато [9]. Для интеркалированного йодистым серебром титаната калия низкочастотное плато, видимо, находится в области более низких частот и нами не наблюдалось. Следует отметить общую тенденцию увеличения поляризуемости материала с увеличением температуры.


 Рис. 5. dc -проводимость: a — частотная зависимость; b — температурная зависимость (энергия активации 0.311 эВ)

 Рис. 6. Частотные зависимости диэлектрических проницаемостей ϵ' (a) и ϵ'' (b)

Спектры тангенса диэлектрических потерь, полученные из соотношения

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''_{dp}}{\epsilon'}$$

представлены на рис. 7. На первом графике (рис. 7, a) наблюдается один максимум при частотах 60–550 Гц, что свидетельствует об одном механизме релаксации. Учитывая высокую ионную составляющую проводимости, определяемую при первом цикле температурных измерений, и количество адсорбционной воды в компактированной таблетке в количестве 10.7%, можно отнести широкий резонансный пик $\operatorname{tg}(\delta)$ к переносу протонов

по абсорбционной воде. Нагревание образцов выше 100°C приводит к смещению и разделению широкого пика на два (рис. 7, b). Повторные температурные измерения фиксируют уже только два пика на частотах 16–35 Гц и 200–450 кГц (рис. 7, b), что соответствует двум релаксационным процессам. Учитывая, что в титанате калия остаётся ещё около 1.8% кристаллизационной связанной воды, то один из пиков можно отнести к структурированной воде и релаксационным процессам, обусловленным переносом протонов. Природа второго пика, видимо, связана с присутствием в матрице титаната калия йодистого серебра. Следует отметить, что в чистом, базовом титанате калия после прогрева

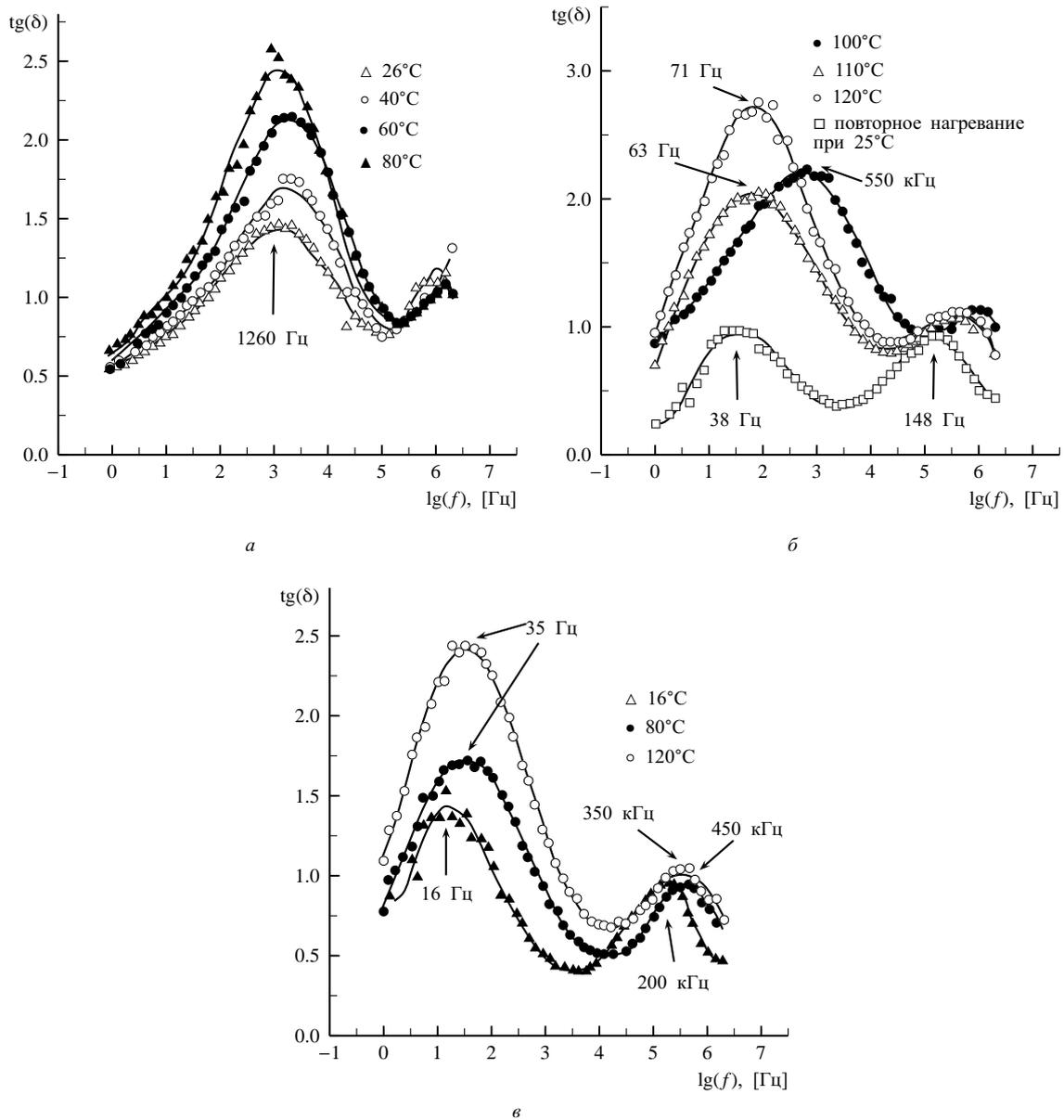


Рис. 7. Тангенс диэлектрических потерь: *a* – 1-й цикл при температуре до 80°C; *б* – 1-й цикл при температуре выше 100°C; *в* – 2-й цикл температурных измерений от 26 до 120°C

присутствует только один пик [10]. Высокая диэлектрическая проницаемость на низких частотах и релаксационные пики тангенса потерь, видимо, связаны с Дебаевской релаксацией [11].

Для анализа указанного эффекта были построены частотные зависимости мнимой ϵ'' от действительной ϵ' составляющих диэлектрической проницаемости при разных температурах в координатах Коула-Коула (рис. 8, *a*) для первого релаксационного пика. Аппроксимировали полученные зависимости формулой

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta},$$

которая при условии $0 < \alpha < 1$, $\beta = 1$ является формулой Коула-Коула [12], а при условии $\alpha = 0$, $0 < \beta < 1$ – формулой Девидсона-Коула [13]. Из результатов аппроксимации были определены параметры: $\beta = 1$, τ – время релаксации и α , изменяющаяся в интервале $0 < \alpha < 1$. Величина параметра $\alpha > 0$ свидетельствует об отличии диэлектрического спектра ТК от дебаевского. Это может быть связано с аморфностью, разориентацией и со случайным окружением отдельных чешуек ПТК в таблетке. Выявлена закономерность, состоящая в том, что при увеличении температуры величина α уменьшается (рис. 8, *б*), т. е. с увеличением

температуры увеличивается степень упорядочения первоначально квазиаморфного титаната калия.

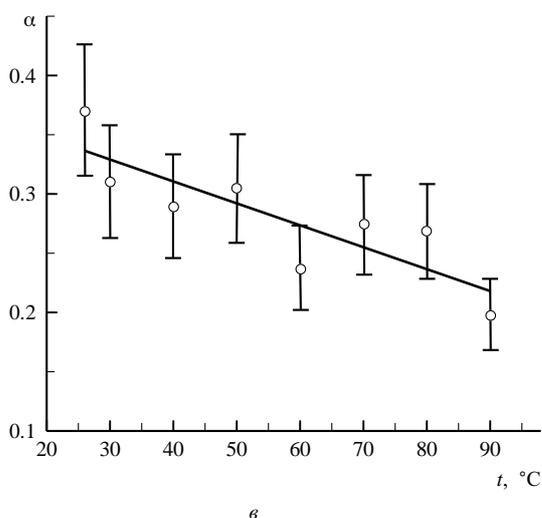
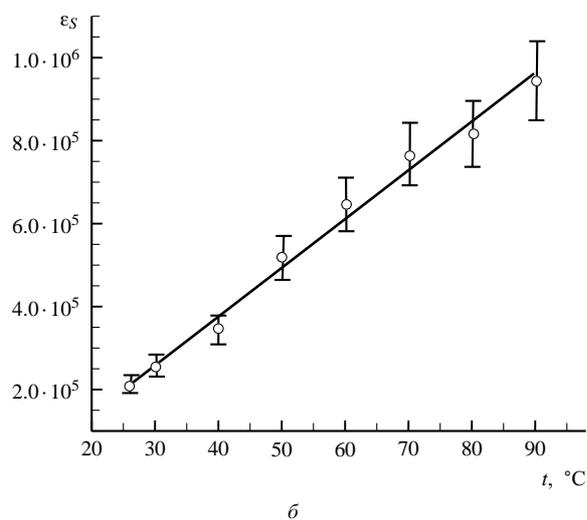
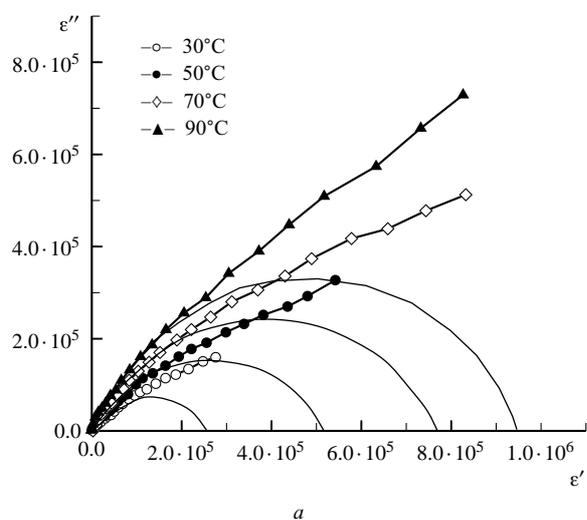


Рис. 8. Зависимость релаксационных параметров от температуры: а — диаграмма Коула-Коула для $\epsilon'' = f(\epsilon')$; б — температурная зависимость ϵ_s ; в — температурная зависимость α

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован полтитанат калия, интеркалированный йодистым серебром и обладающий высокой диэлектрической проницаемостью, которая достигает на низких и инфранизких частотах величины $\sim 10^5$ – 10^7 . Причём тангенс угла диэлектрических потерь может изменяться в пределах от 1 до 0.05. Низкие значения dc -проводимости и тангенса диэлектрических потерь позволяют предполагать высокую сохранность заряда, накопленного в суперконденсаторах, изготовленных на основе допированного полтитаната калия. Высокая диэлектрическая проницаемость на низких частотах связана с дебаевской релаксацией. Из зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$ определены времена релаксации.

На основании простых расчётов, учитывая $\epsilon \sim 10^7$, предполагается, что плоские керамические конденсаторы, изготовленные на основе допированного ПТК, при толщине рабочего слоя ~ 1 мкм смогут иметь удельную ёмкость ~ 0.1 – 0.01 Ф/см². Можно полагать, что за счёт уменьшения рабочего слоя ПТК, можно будет увеличить ёмкость на один-два порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aguilar-Gonzalez M., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. // Mater. Sci. Eng. B. 2010. Vol. 174, № 1–3. P. 105–113.
2. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. // Book of Abstracts of VI Intern. Conf. «Solid State Chemistry». Prague, 2004. P. 88.
3. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. // J. Amer. Ceram. Soc. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065.
4. Укие Е. А., Букун Н. Г. Твёрдые электролиты. М.: Наука, 1977.
5. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Телегина О. С., Горшков Н. В., Третьяченко Е. В., Ковнев А. В. // Вестн. СГТУ. 2013. № 2. С. 122–125.
6. Остафийчук Б. К., Гасюк И. М., Кайкан Л. С., Угорчук В. В., Сулым П. О. // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 1. С. 18–25.
7. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980.
8. Гнеденков С. В., Синябрюхов С. Л. // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 6–16.
9. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Горшков Н. В., Третьяченко Е. В., Телегина О. С., Ковнев А. В. // Вестн. СГТУ. 2011. № 4 (60). С. 107–111.
10. Турик А. В., Чернобабов А. И., Радченко Г. С., Турик С. А. // ФТТ. 2004. Т. 46, № 12. С. 2139–2142.
11. Радченко Г. С., Турик А. В. // ФТТ. 2003. Т. 45, № 9. С. 1676–1679.
12. Пизерский А. Л., Чарная Е. В., Залесский В. Г., Лебедева Е. Л., Филиппов К. В. // ФТТ. 2009. Т. 51, № 4. С. 670–674.
13. Турик А. В., Радченко Г. С., Чернобабов А. И., Турик С. А., Супрунов В. В. // ФТТ. 2006. Т. 48, № 6. С. 1088–1090.