

УДК 546.56

Влияние наноразмерного полититаната калия на свойства протонпроводящего композита на основе фосфорновольфрамовой кислоты и поливинилового спирта

*В. Г. Гоффман*¹, *В. В. Слепцов*², *Н. Н. Ковынева*¹, *Н. В. Горшков*¹,
*О. С. Телегина*¹, *А. В. Гороховский*¹

¹ Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
ул. Политехническая, 77, Саратов 410054, Российская Федерация. E-mail: vgoff@rambler.ru

² «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»
Волоколамское шоссе, 4, Москва 125993, Российская Федерация. E-mail: 08fraktal@inbox.ru

Определена ионная и электронная проводимости композиционных материалов на основе фосфорновольфрамовой кислоты и поливинилового спирта в зависимости от концентрации добавки полититаната калия (ПТК). Показано, что введение наночастиц ПТК позволяет существенно уменьшить как время отверждения композиционного материала, так и его электронную проводимость при сохранении высокой ионной проводимости.

Ключевые слова: протонпроводящий композит, полититанат калия, структура, электрофизические свойства.

Одной из важных задач сегодняшнего дня является создание быстродействующих преобразователей световой энергии в электрическую. В связи с этим появляется задача формирования интегральных устройств, преобразующих оптический сигнал в электрический с высокой скоростью. В основе таких преобразователей могут лежать системы на основе светопрозрачных ИТО-покрытий, на которые нанесены полупроводниковые пленки, состоящие из фотоактивного слоя, имеющего высокое значение ионной проводимости и диэлектрической проницаемости. Такие слои позволят эффективно регистрировать оптический сигнал за счет изменения электрической емкости плоского конденсатора, сформированного ИТО-покрытием и противозлектродом, при поглощении излучения полупроводниковым материалом [1]. При этом фотоактивность полупроводника может регулироваться за счет сенсбилизации органическим красителем.

В настоящей работе представлены результаты разработки композита, в котором в качестве связующего был выбран поливиниловый спирт (ПВС), традиционно используемый в протонпроводящих системах. В качестве основного наполнителя использовали фосфорновольфрамовую кислоту (ФВК). Вы-

сокое значение ионной проводимости ФВК является важным фактором, определяющим ее использование в приборах твердотельной электроники [2], однако для ФВК характерно и высокое значение электронной проводимости, что приводит к значительным величинам токов утечки. В связи с этим целью настоящей работы являлась разработка на основе ФВК полимерного протонпроводящего композиционного материала, обладающего высокой ионной и относительно низкой электронной проводимостью, а также высокой диэлектрической проницаемостью и высокой скоростью отверждения. Для этого в состав композита вводили нанопорошок допированного кремнием полититаната калия (ПТК), являющегося полупроводниковым материалом с относительно низким значением ширины запрещенной зоны [3].

Особенность полититанатов калия заключается в том, что его слоистые наночастицы представляют собой чешуйки, в которых слои сформированы титан-кислородными октаэдрами [4]. Отрицательный заряд титан-кислородных полианионов компенсируется катионами калия (K^+) и гидроксония (H_3O^+), расположенными в межслойном пространстве. Квазиаморфная структура ПТК имеет высокую поляризуемость [4]. Кроме того, большое расстояние меж-

ду слоями титан-кислородных полианионов позволяет легко проводить интеркаляцию даже крупно-размерных органических ионов в межслойное пространство. Подобное модифицирование полтитаната калия красителями позволяет изменять оптические и спектральные свойства ПТК и делать его чувствительным к электромагнитному излучению в заданном диапазоне спектра (сенсбилизация). Модифицированные полтитанаты калия являются твердыми электролитами и имеют высокие значения диэлектрической проницаемости [5].

Исходный полтитанат калия получали согласно методике [3]. Для синтеза протонированной формы (ПТКП) полученный продукт промывали 0,1 н. водным раствором HCl до достижения стабильного значения pH водной дисперсии (pH 5,4), не изменявшегося в течение 1 сут. Затем дисперсию центрифугировали со скоростью 1500 об/мин и промывали дистиллированной водой. Химический состав полученного продукта определяли после просушивания дисперсии методом рентгеновского флуоресцентного анализа (энергодисперсионный спектрометр БРА-135F); остаточное содержание калия в ПТКП составляло в пересчете на K_2O $2,8 \pm 0,2$ % мас.

Разрабатываемый материал предназначен для использования в составе светочувствительных элементов, поэтому часть синтезированного ПТКП согласно методике [6] насыщали фотостабильным катионным органическим красителем Azur-B (сенсбилизующая добавка) при обработке в насыщенном водном растворе этого красителя. Согласно данным спектрофотометрического анализа (спектрометр «Evolution 300») содержание красителя в полученном продукте, представляющем собой полтитанат калия, протонированный и сенсбилизированный (ПТКПС), составляло 65 ± 5 мг/г.

Анализ распределения частиц ПТКП по размеру в водной дисперсии исследовали с помощью прибора «Analissette 22 MicroTec plus».

Приготовление рабочих смесей, использованных для получения композиционного покрытия, проводили в несколько этапов. На первом этапе получали водный 5 % раствор поливинилового спирта (ПВС). В полученный раствор добавляли 50 % водную суспензию полтитаната калия (ПТКП) в исходной или сенсбилизированной красителем форме. Полученную смесь гомогенизировали не менее 3 ч при постоянном перемешивании. На втором этапе в полученный раствор добавляли навеску фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК) марки «ч. д. а.» и подвергали интенсивному перемешиванию. После полного растворения ФВК смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 2 сут при постоянном перемешивании для полной гомогенизации.

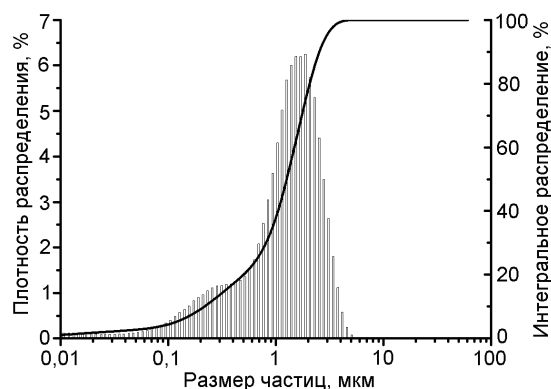


Рис. 1. Распределение частиц ПТКП в водной дисперсии по размеру.

Для формирования композиционного материала в виде толсто пленочных покрытий использовали следующие компоненты в оптимальных пропорциях, выявленных ранее для системы ПВС — ФВК [7]: 5 % водный раствор поливинилового спирта (50 весовых частей), фосфорновольфрамвая кислота (50 весовых частей), 50 % водная дисперсия протонированного полтитаната калия (варьируемое содержание) или ПТКП, сенсбилизированного органическим красителем.

При этом ставились задачи выявить оптимальное содержание ПТКП в полученном композиционном материале и определить влияние сенсбилизующей добавки в составе ПТКП на технологические и электрофизические свойства композиционного материала на его основе.

Для формирования на поверхности ИТО-покрытия тонкой пленки композиционного материала использовали технологию покрытия методом литья (sleep casting) [8]. Шликерную массу на основе подготовленной дисперсии с помощью установки MSK-AFA-III (Китай) наносили на поверхность стеклянной пластины с ИТО-покрытием («Sigma-Aldrich», электросопротивление 80 ± 10 Ом на площади 5 см^2).

Так формировали две пластины с композиционными покрытиями. После нанесения слоя дисперсии на электрод полученное покрытие выдерживали при температуре 50 °C в течение 2 ч до частичного отверждения и стабильного значения массы покрытия. Толщина сформированной на поверхности электрода пленки композиционного материала составляла 30 ± 5 мкм. Два электрода с нанесенными покрытиями покрывали тонким слоем водного раствора ПВС и соединяли методом вакуумной подпрессовки. Далее полученный плоский конденсатор выдерживали при температуре 50 °C до полного отверждения слоя композиционного материала, расположенного между электродами (определялось в специальных экспериментах). После этого торцы

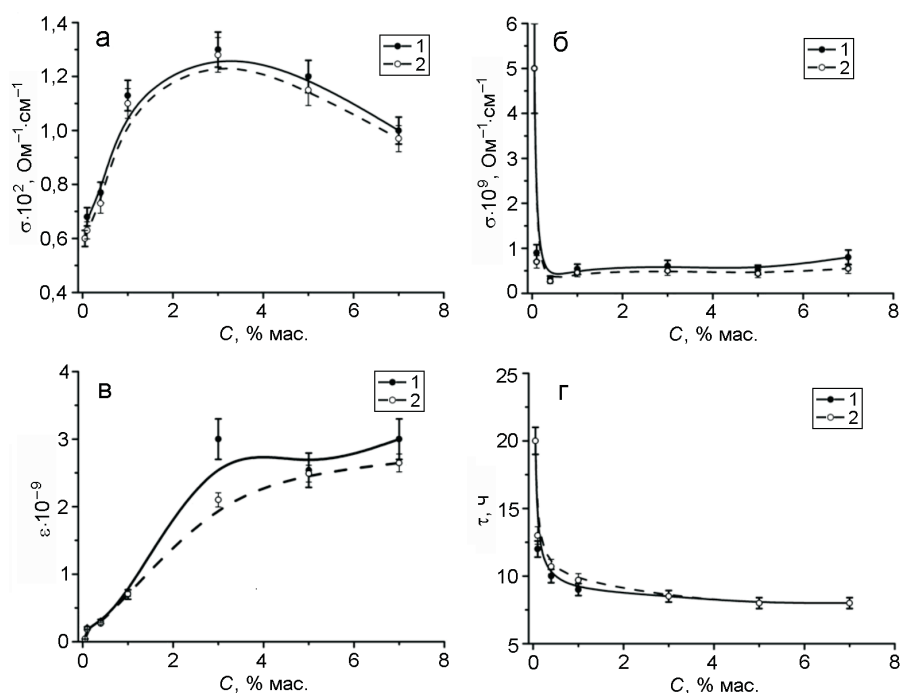


Рис. 2. Зависимость ионной проводимости (а), электронной проводимости (б), диэлектрической проницаемости (в) и времени отверждения (г) композиционного материала от концентрации полтитаната калия при температуре 25 °С: 1 — ПТКП; 2 — ПТКПС.

полученного плоского конденсатора изолировали с помощью эпоксидного компаунда EpoFix Kit и просушивали при 50 °С еще 6 ч. Методом термогравиметрического анализа (дифференциальный сканирующий калориметр «STA 449 F3 Jupiter») установлено, что остаточное содержание воды в полученном композиционном материале составляло 12 ± 1 % мас.

За время полного отверждения, определявшегося в специальных экспериментах, принимали время выдержки при температуре 50 °С, необходимое для получения покрытия, масса которого имеет стабильное значение и не изменяется при дальнейшей термической обработке в данных условиях.

Параметры ионной и эффективной электронной проводимости композиционного материала, расположенного между ИТО-электродами, определяли методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметра «Novocontrol» в интервале частот от 0,01 Гц до 1 МГц при температуре 298 К и относительной влажности $H = 52$ % с последующим анализом полученных годографов импеданса с помощью программы EIS Spectrum Analyser [9]. Объемную проводимость определяли анализом высокочастотной части годографа импеданса [10].

Результаты распределения частиц по размерам ПТКП представлены на рис. 1. Согласно полученным результатам в дисперсии содержатся как отдельные чешуйчатые частицы ПТКП (средний эффективный

диаметр около 200 нм), так и их агломераты со средним размером около 1,1 мкм.

Для определения оптимальной концентрации суспензии наночастиц полтитаната калия в композите был приготовлен ряд составов, в которых процентное содержание полтитаната калия в пересчете на состав, не содержащий воды, изменялось от 0 до 7 % мас. Зависимость проводимости от содержания ПТКП (рис. 2, а) имеет выраженный максимум при концентрации 3 % мас., а при дальнейшем увеличении содержания полтитаната калия величина σ снижается. Можно предположить, что появление максимума при 3 % мас. ПТКП связано с проявлением эффекта перколяции [11].

На рис. 2, б представлена зависимость электронной проводимости композитного материала в зависимости от содержания ПТК. В отличие от ионной проводимости электронная проводимость при введении наночастиц ПТКП быстро снижается и при концентрации 0,5 % мас. достигает минимума; дальнейшее увеличение содержания ПТКП в композите практически не влияет на электронную проводимость.

При введении в систему ПВС — ФВК небольшого количества ПТКП диэлектрическая проницаемость (рис. 2, в) композиционного материала увеличивается так же, как и ионная проводимость, достигая максимума при добавках 3 % мас. Однако при

дальнейшем увеличении содержания ПТК значение ε практически не изменяется.

Сопоставление результатов, полученных для композитов с добавками ПТКП и ПТКПС (рис. 2, а—в), показывает, что присутствие органического красителя в составе протонированного полтитаната калия в пределах погрешности эксперимента не влияет на электрофизические свойства полученных материалов. Однако важно отметить, что Azur В несколько снижает электронную проводимость системы, что является положительным фактором для исследуемого материала.

Следует отметить, что при введении в состав системы ПВС — ФВК добавок ПТКП время отверждения пленки из полученного композиционного материала резко снижается (рис. 2, г). Даже введение 0,07 % мас. протонированного полтитаната калия снижает время отверждения пленки при 50 °С от 20 до 12 ч, а увеличение содержания ПТК до 3 % мас. обеспечивает формирование твердого покрытия в этих условиях в течение 5 ч. Дальнейшее увеличение содержания ПТК в композите слабо влияет на значение времени отверждения.

Можно предположить, что повышение скорости отверждения покрытия происходит за счет того, что вводимые в его состав наночастицы ПТК имеют слоистую структуру и способны интенсивно поглощать воду при просушивании нанесенного покрытия. Согласно данным наших предыдущих исследований [12] ПТКП использованного состава способен поглощать до 15 % воды от своей собственной массы, что и обеспечивает ускоренное отверждение системы при просушивании. Присутствие поглощенной воды в межслойном пространстве частиц ПТК обеспечивает формирование дополнительных каналов ионной проводимости. В то же время частицы слоистого титаната калия за счет своей высокой поляризуемости увеличивают значение диэлектрической постоянной композита (ε), а также снижают значение электронной составляющей проводимости, выступая ловушками для электронов.

В случае использования ПТКП, сенсибилизированного органическим красителем, время отверждения покрытия несколько увеличивается, однако при добавлении более 3 % мас. ПТКПС данные для обоих видов ПТКП практически совпадают.

Как видно из приведенных результатов, протонпроводящие полимерные композиты системы ПВС — ФВК, приготовленные с добавлением наночастиц ПТК, имеют более высокую ионную проводимость ($1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ вместо $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), обладают более низкой электронной проводимостью, не превышающей $3 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а также повышенным значением диэлектрической постоянной, дости-

гающей особо высоких значений, — $\varepsilon \approx 10^7$ — 10^9 . При этом время отверждения пленок из композиционного материала снижается в 6—9 раз.

Таким образом, введение частиц ПТК в состав композита системы ПВС — ФВК позволяет получить композиционный материал, в котором сохраняется высокая ионная проводимость, но существенно снижается электронная проводимость. Подобный эффект позволяет улучшить не только мощностные характеристики суперконденсаторов или других приборов твердотельной электроники на основе полученных твердых электролитов, но и увеличить длительность сохранности заряда. При этом увеличивается диэлектрическая проницаемость получаемого композита и существенно сокращается время его полимеризации, что особенно важно для производственного процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 15-13-00089).

Литература

1. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Горшков Н. В. и др. // Электрохим. энергетика. — 2014. — **14**, № 3. — С. 141—148.
2. Lin C. W., Thangamuthu R., Yang C. J. // J. Membran. Sci. — 2005. — **253**, N 1. — P. 23—31.
3. Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Видулова М. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 4. — С. 211—214. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 4. — P. 224—227 (Engl. Transl.)].
4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — **91**, N 9. — P. 3058—3065.
5. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V. et al. // Glass Ceram. — 2015. — **72**, N 1/2. — P. 54—56.
6. Видулова М. А., Ковалева Д. С., Третьяченко Е. В. и др. // Успехи современного естествознания. — 2015. — № 12. — С. 17—20.
7. Михайлова А. М., Колоколова Е. В., Никитина Л. В. и др. // Альтернатив. энергетика и экология. — 2006. — № 6. — С. 60—62.
8. Imanaka Y. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology. — Boston : Springer Science & Business Media, 2005.
9. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. // J. Solid State Electron. — 2005. — **9**, N 12. — P. 845—849.
10. Macdonald J. R., Barsoukov E. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. — New Jersey : John Wiley & Sons, 2005.
11. Efros A. L., Shklovskii B. I. // Phys. status solidi (b). — 1976. — **76**, N 2. — P. 475—485.
12. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. M. et al. // J. Alloys and Compd. — 2014. — **615**, N 12. — P. 526—529.

Поступила в редакцию 8 сентября 2016 г.

В окончательном варианте 19 сентября 2016 г.

Вплив нанорозмірного політитанату калію на властивості протонпровідного композита на основі фосфорновольфрамової кислоти і полівінілового спирту

*В. Г. Гоффман*¹, *В. В. Слепцов*², *Н. Н. Ковынева*¹, *Н. В. Горшков*¹,
*О. С. Телегина*¹, *А. В. Гороховский*¹

¹ Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
ул. Политехническая, 77, Саратов 410054, Российская Федерация. E-mail: vgoff@rambler.ru

² «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»
Волоколамское шоссе, 4, Москва 125993, Российская Федерация. E-mail: 08fraktal@inbox.ru

Визначено іонну і електронну провідності композиційних матеріалів на основі фосфорновольфрамової кислоти і полівінілового спирту в залежності від концентрації добавки політитанату калію (ПТК). Показано, що введення наночастинок ПТК дозволяє істотно знизити як час затвердіння композиційного матеріалу, так і електронну провідність при збереженні високої іонної провідності.

Ключові слова: протонпровідний композит, політитанат калію, структура, електрофізичні властивості.

Effect of Nanosized Potassium Polytitanate on the Properties of Proton-Conducting Composite Based on Phosphotungstic Acid and Polyvinyl Alcohol

*V. G. Goffman*¹, *V. V. Sleptsov*², *N. N. Kovyneva*¹, *N. V. Gorshkov*¹,
*O. S. Telegina*¹, *A. V. Gorokhovskiy*¹

¹ The Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Ul. Politekhnikeskaya, 77, Saratov 410054, Russian Federation. E-mail: vgoff@rambler.ru

² Moscow Aviation Institute (National Research University)
Volokolamskoye Shosse, 4, Moscow 125993, Russian Federation. E-mail: 08fraktal@inbox.ru

Ion and electron conductivity of composite materials based on phosphotungstic acid and polyvinyl alcohol depending on the concentration of the additive of potassium polytitanate (PPT) was determined. It was shown that the introduction of PPT nanoparticles significantly reduces both curing time of the composite material and electronic conductivity value while maintaining high ionic conductivity.

Key words: proton-conducting composite, potassium polytitanate, structure, electrical properties.