

УДК 546

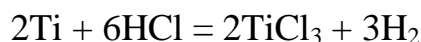
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИТАНОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В МАКЕТНЫХ НАКОПИТЕЛЯХ ЭНЕРГИИ

В.Г. Гоффман, д.х.н., профессор
А.В. Гороховский, д.х.н., профессор
Н.Н. Ковынева, к.т.н., доцент
Н.В. Горшков, к.т.н., доцент
Т.И. Каткова, 62-ЭРСР41, 4 курс
А.А. Аубекирова, 62-ЭРСР41, 4 курс

Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
г. Саратов

В настоящее время большой интерес в области разработки и исследования электрохимических конденсаторов (ЭК) представляют керамические материалы и композиты на их основе, обладающие аномально высокой диэлектрической проницаемостью и в тоже время ионной проводимостью. Одним из таких материалов является полититанат калия (ПТК), представляющий собой аморфный порошкообразный материал, имеющий слоистую структуру, подобную структуре кристаллического лепидокрокита (γ -FeOOH) [1]. Однако применение керамического ПТК затруднено ввиду его хрупкости и невозможности применения в рулонных технологиях. Более технологичным является применение тонких полимерных плёнок, наполненных микро- или наночастицами ПТК, либо получение тонких покрытий на поверхности электродного материала. В связи с этим целью настоящей работы является исследование электрохимических свойств титана, модифицированного путем получения на его поверхности тонкого слоя титаната калия, в макетных накопителях энергии.

В качестве исследуемых объектов были использованы титановые пластины площадью 6,25 см². Подготовка рабочих титановых электродов заключалась в механической полировке поверхности с помощью шлифовально-полировальной системы Tegramin 20. Затем титановые пластины промывали дистиллированной водой и проводили обезжиривание их поверхности техническим этиловым спиртом. Далее образцы выдерживали в водном растворе соляной кислоты HCl с концентрацией 38% в течение 6 часов при температуре 25°C, что сопровождалось растворением титана с образованием фиолетового трихлорида титана:



Обработка в водном растворе соляной кислоты способствует активации титана с растворением ранее образовавшейся на поверхности оксидной пленки, выявлению структурных неоднородностей поверхности и формированию на поверхности пластины гидридной пленки TiH_x (1,58 < x < 1,99) толщиной около 1 мкм [2].

После этого образцы титановых электродов промывали и сушили при температуре 45°C. Далее проводили химическую обработку образцов в водных растворах гидроксида калия КОН различной концентрации (2М, 3М и 5М) в течение 12 часов при температуре 25°C.

Обработка титановых пластин в растворе кислоты позволяет сделать поверхность электродов более рельефной (рис. 1 а). Дальнейшая обработка титановых пластин в растворе щёлочи создаёт равномерное пористое покрытие, причем увеличение концентрации гидроксида калия до 5 моль/л приводит к образованию на поверхности титана структуры в виде игольчатой системы и, по-видимому, с увеличенной толщиной плёнки активного диэлектрика (рис. 1 б-г).

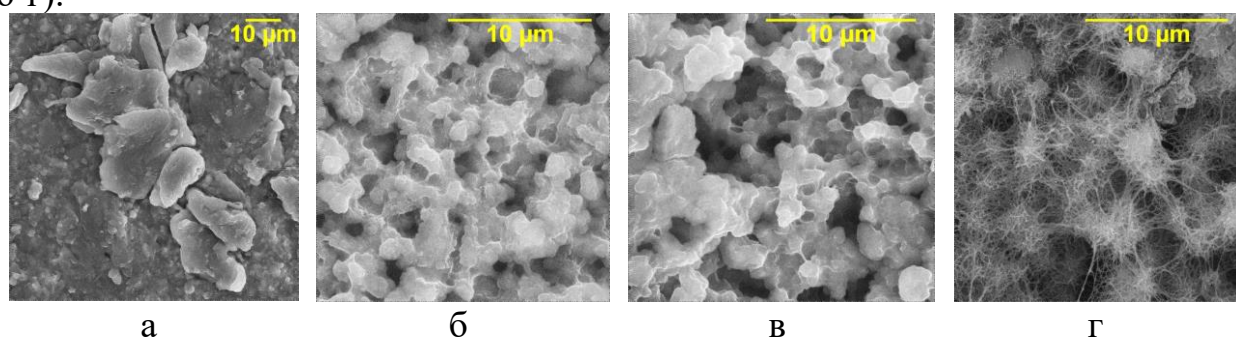


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности титановых пластин после обработки в водном растворе HCl в течение 6 ч. при 25°C (а) и последующей выдержки в течение 12 ч. при 25°C в растворе КОН различной концентрации: 2М (б), 3М (в), 5М (г)

РФА поверхности модифицированных электродов (рис. 2) позволяет обнаружить рефлексы тетратитаната калия состава $K_2Ti_4O_9$. На исходном образце рефлексов тетратитаната калия не наблюдается. Учитывая невысокую интенсивность рефлексов и относительно большие значения полуширины пиков образовавшейся фазы можно предположить, что образовавшаяся поверхностная плёнка тетратитаната калия является частично квазиаморфной [3].

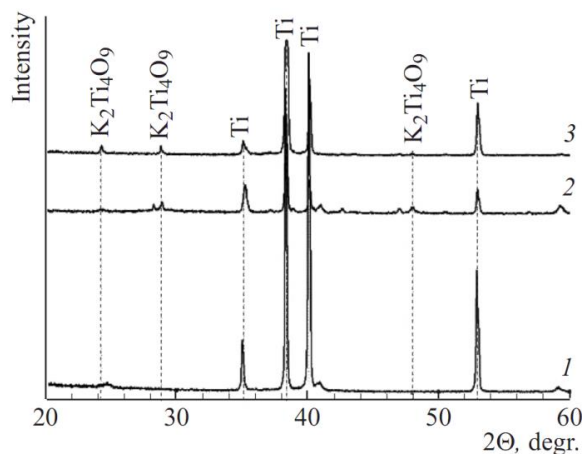


Рис. 2. Дифрактограммы образцов модифицированных титановых электродов: 1 – титановый электрод; 2 – титановый электрод, обработанный в 2М растворе КОН; 3 – титановый электрод, обработанный в 5М растворе КОН.

Сборка макетных образцов ЭХК производилась следующим образом: на осушенные поверхности двух титановых пластин наносили тонкий слой полимерного электролита. По краям одной из пластин прокладывали конденсаторную бумагу толщиной 70 мкм. Пластины выдерживали определённое время для полимеризации электролита и затем прижимали друг к другу, прикладывая давление около 100 МПа. Таким образом, толщина электролитного слоя определялась толщиной конденсаторной бумаги и не превышала 70 мкм.

На рис. 3 представлены годографы импеданса $Z'' = f(Z')$ макетов ЭХК с исходными и модифицированными титановыми электродами, полученные в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц с применением импедансметра Novocontrol Alpha AN. Полное сопротивление макетных образцов накопителей энергии определяли экстраполяцией дуг годографов на ось реальных сопротивлений Z' , т.е. экстраполяцией на бесконечно высокую частоту. Согласно результатам импедансной спектроскопии модифицирование титана приводит к снижению полного сопротивления системы на 2 порядка.

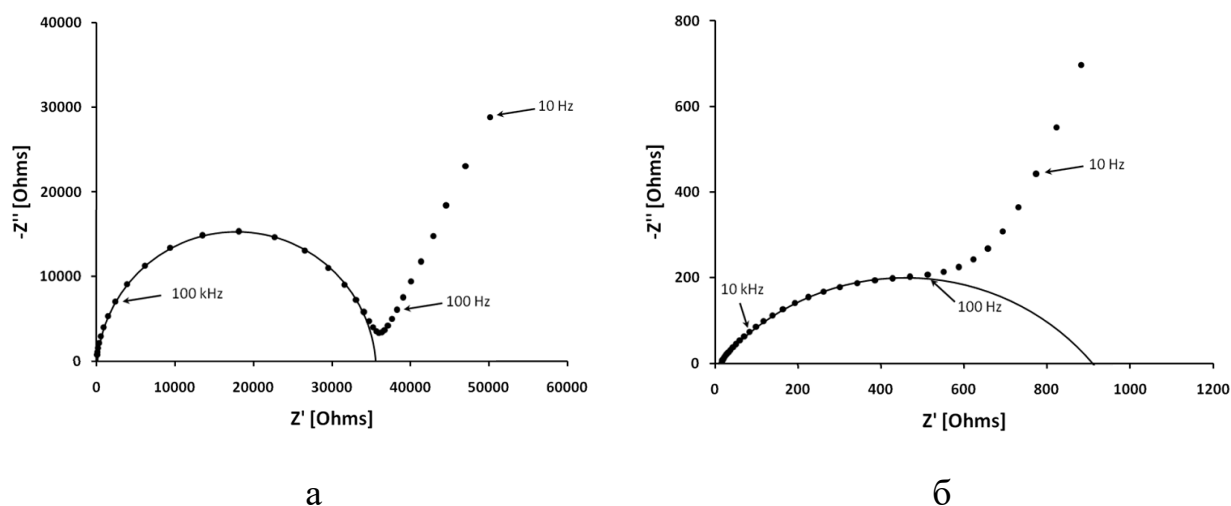


Рис. 3. Годографы макетов ЭХК с исходными (а) и модифицированными (б) титановыми электродами

Исследования электрохимического поведения макетных образцов ЭХК проводили методом циклической вольтамперометрии с применением потенциостата-гальваностата Р-30I. Сравнительный анализ циклических вольтамперограмм (ЦВАМ) макетов ЭХК с исходными и модифицированными титановыми электродами при скорости развертки потенциала 50 мВ/с (рис. 4) показал увеличение плотности тока и удельной емкости на порядок при использовании модифицированного титана в качестве электродов ЭХК, при этом форма ЦВАМ приближается к идеальной.

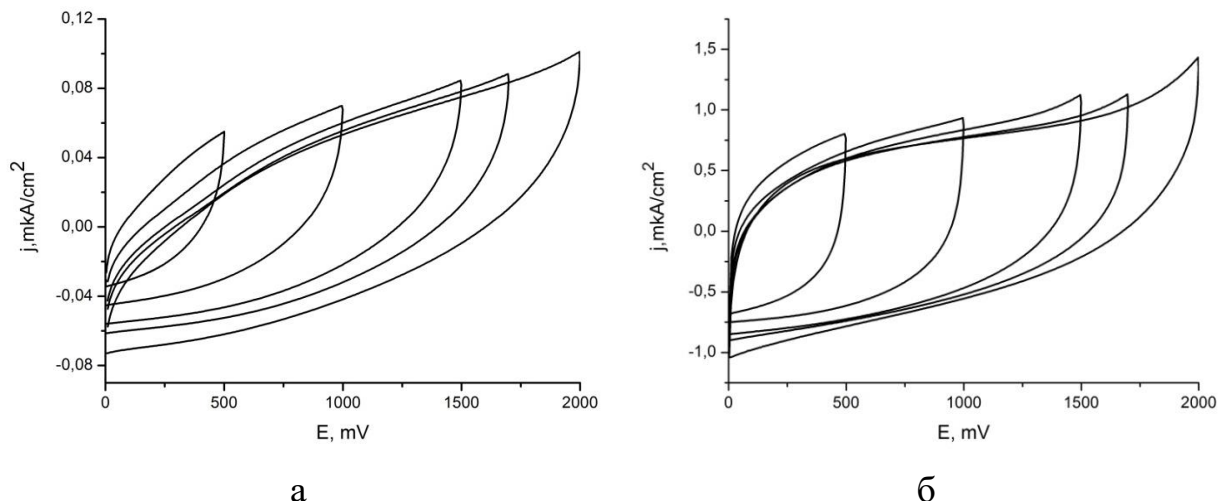


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы макетов ЭХК с исходными (а) и модифицированными (б) титановыми электродами при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

На рис. 5 представлены ЦВАМ макетов ЭХК с модифицированными титановыми электродами при различных скоростях развертки потенциала. Форма полученных вольтамперограмм свидетельствует о стабильности системы до 1,8-2,0 В. При потенциалах выше 2 В на ЦВАМ наблюдались пики, свидетельствующие о возможном протекании фарадеевских процессов, либо о процессе разложения электролита.

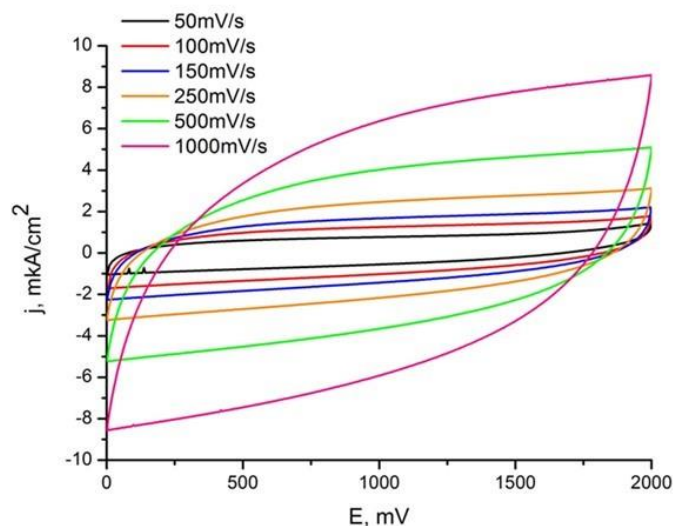


Рис. 5. ЦВАМ макетов ЭХК с модифицированными титановыми электродами при различных скоростях развертки потенциала.

Циклирование макета ЭХК с модифицированными титановыми электродами при скорости развертки потенциала 250 мВ/с показало стабильное функционирование системы в интервале напряжений от нуля до 2 В на протяжении 100 циклов с незначительным уменьшением удельной емкости (рис. 6).

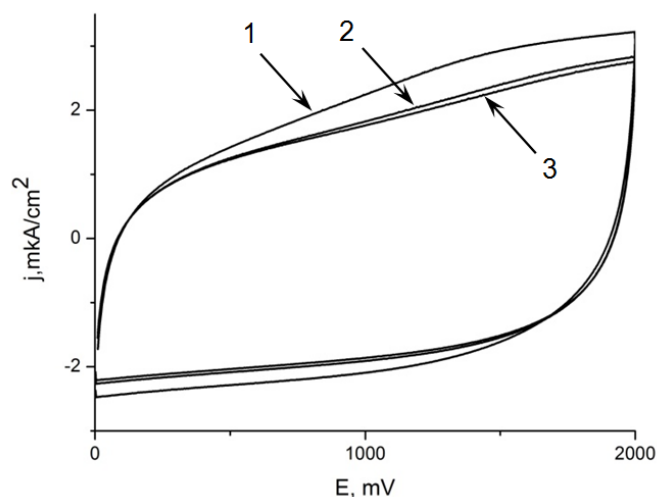


Рис. 6. ЦВАМ макета ЭХК с модифицированными титановыми электродами при скорости развертки потенциала 250 мВ/с:
1 – 5-ый цикл, 2 – 50 цикл, 3 – 100-ый цикл.

Таким образом, показано, что модифицирование титана путем получения на его поверхности тонкого слоя титаната калия, основанное на химической обработке титана последовательно в кислой и щелочной средах, оказывает положительное влияние на электрохимические характеристики макетных накопителей энергии с полимерным электролитом.

Список литературы

1. Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Гоффман В.Г., Горшков Н.В., Федоров Ф.С., Севрюгин А.В. Синтез и диэлектрические свойства керамики на основе сложных титанатов калия со структурой голландита // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 638-643.
2. Манцуров А.А., Гороховский А.В., Бурмистров И.Н., Третьяченко Е.В. Стрoение и свойства биосовместимых поверхностных слоев, полученных при химической обработке титановых имплантов // Фундаментальные исследования. 2014. № 11-2. С. 311-315.
3. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Бурте Э.П., Слепцов В.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Викулова М.А., Никитина Н.В. Модифицированные титановые электроды для накопителей энергии // Электрохимическая энергетика. 2017. Т. 17. № 4. С. 225-234.