

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра физической химии

Исследование проводящих свойств МАХ-фаз на примере Ti_3SiC_2

Бакалаврская работа

студентки 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 — Химия

Института химии

А.И. Ткаченко

Научный руководитель:

Доцент кафедры физической химии

к. х. н. И. А. Иванищева

Заведующий кафедрой физической химии

д. х. н., профессор И. А. Казаринов

Саратов 2020

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазы представляют собой группу слоистых тройных соединений с общей формулой $M_{N+1}AX_N$ (М: переходный металл; А: элемент главной подгруппы; Х: С и / или N). Они проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Такие материалы обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С и выше. Публикация работ по МАХ-фазам показала почти экспоненциальный рост за последнее десятилетие.

Недавние исследования и разработки выявили потенциал для практического применения МАХ-фаз (особенно с использованием способов спекания без давления и физического осаждения из паровой фазы), а также композитов на основе МАХ.

Данная работа посвящена изучению характера активности фазы Ti_3SiC_2 в области низких потенциалов, обзору методик отдельного измерения ионной и электронной составляющей проводимости к порошковым электродным материалам, определению наличия ионной составляющей в общей проводимости данного материала.

Задачи поставленные в работе: изучение проводящих свойств данной МАХ - фазы, сопоставление результатов различных электрохимических методов с типичными данными для конденсаторных и интеркаляционных материалов, выделение электронной и ионной составляющей, а также разработка общего алгоритма для нахождения вклада различных составляющих в проводимость твердого материала.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

МАХ-фазы классифицируют в соответствии со значениями их числа п: «211» для M_2AX ($N = 1$), «312» для M_3AX_2 ($N = 2$) и «413» для M_4AX_3 ($N = 3$). МАХ-фазы имеют слоистую гексагональную структуру с пространственной группой с двумя формульными единицами в элементарной ячейке.

Первые сообщения о синтезе МАХ-фаз содержатся в работах Новотного и др., выполненных в 60-х гг. прошлого века. В числе прочих в 1967 г. был синтезирован тройной силикокарбид Ti_3SiC_2 – фаза, ставшая в последующем прототипом всего семейства и наиболее изученная к настоящему времени. Особое внимание на МАХ-фазы, в частности на Ti_3SiC_2 , было обращено после открытия, что карбосилицид титана является аномально мягким материалом в сравнении с TiC , а его твердость характеризуется сильной анизотропией.

Ti_3SiC_2 даже при комнатной температуре представляет собой необыкновенно прочный керамический материал, поскольку образование микротрещин, расслоение, отклонение трещин, перемещение и поворот отдельных зерен действуют в качестве механизмов поглощения энергии при деформации.

Из-за своих уникальных свойств материалы на основе МАХ-фаз перспективны для применения в деталях, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, например электрических контактах, подшипниках, нагревательных элементах, теплообменниках, пресс-оснастке, в качестве высокотемпературной керамики, защитных покрытий.

Ti_3SiC_2 -фаза обладает еще одним исключительно важным свойством – аномально высокой электрической проводимостью; таковая даже выше, чем у металлического титана (в два раза). О существовании ионной проводимости в МАХ-фаз сведений не имеется. Также отсутствуют данные по электрохимической активности данных соединений.

Заявленная в одной из статей возможность накопления ионов лития в Ti_3SiC_2 -материале заставляет задуматься о механизме накопления лития: интеркаляционный (в объеме активного вещества) или конденсаторный (на поверхности границы раздела фаз электродный материал-электролит). В последнем случае не принципиальна разница между понятием «конденсаторная» емкость и «псевдоконденсаторная», поскольку и та, и другая не предполагают движение заряженных частиц в глубь материала и характеризуются значительно меньшими величинами обратимой емкости. Последнее означает, что накапливать и сохранять энергию они могут не только емкостно (в двойном электрическом слое границы раздела блокирующий электрод | электролит, что чаще всего термируется как заряд суперконденсатора), но и за счет реверсивных фарадеевских процессов типа адсорбции ионов или окислительно-восстановительных реакций.

Метод спектроскопии электродного импеданса – основной инструмент в определении вида проводимости.

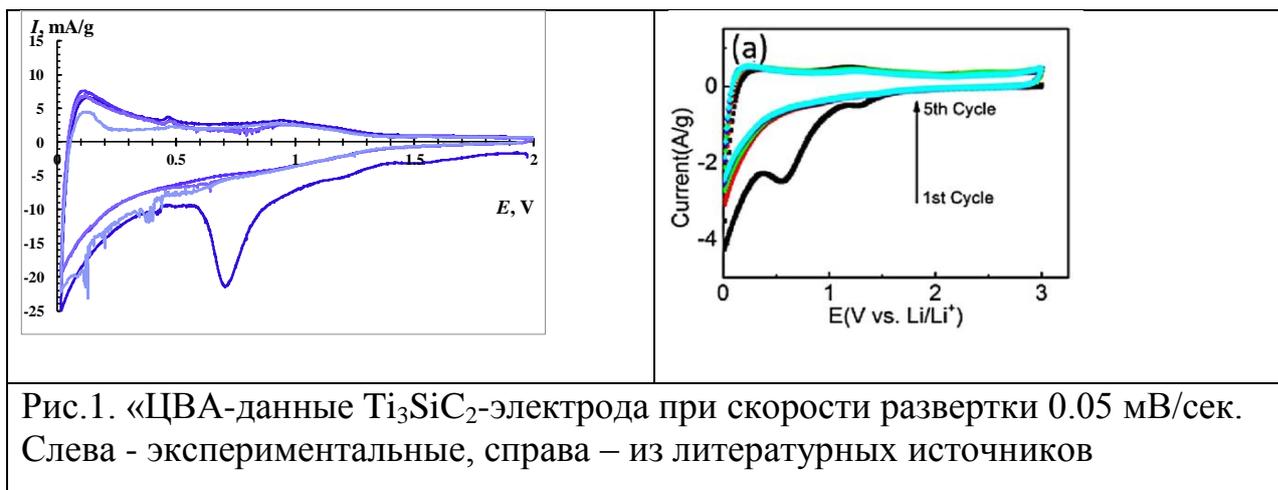
Ti_3SiC_2 - был получен с помощью высокотемпературным (1150C) твердофазного синтеза из TiC , Si , Ti .

На медную подложку в модельной ячейки для анализа непосредственно наносилась суспензия веществ в процентном соотношении активного вещества: электропроводной добавки: связующего 80:10:10 (Ti_3SiC_2 :Сажа:3% раствор поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне).

Электрохимическая модельная ячейка состояла из трех электродов. Рабочий электрод представлял собой высушенную суспензию исследуемого Ti_3SiC_2 -материала, противозлектродом и электродом сравнения служил металлический литий. Электролит представлял собой 1M $LiPF_6$ в этиленкарбонате:диэтилкарбонат (1:1 по масс.)

Собранная в инертной атмосфере перчаточного бокса ячейка была протестирована методами циклической вольтамперометрии (при различных скоростях).

Наблюдается отсутствие пиков на ЦВА-зависимостях и низкая кулоновская обратимость работы материала при любой скорости развертки потенциала. Резкое нарастание тока при приближении потенциала исследуемого электрода к потенциалу литиевого электрода в неводных электролитах связано с высаживанием и восстановлением ионов Li^+ на рабочем электроде. Катодный пик при потенциале около 0.7 В связан в свою очередь с процессами необратимого восстановления органических компонентов, входящих в состав электролита. Характерно то, что данный пик тока наблюдается только на первом цикле, на последующих он ни в какой степени не проявляется (Рис. 1).



Емкость Ti_3SiC_2 -электродов очень низка и не позволяет рассматривать это соединение как практически полезный анодный материал.

Поведение наших исследуемых электродов практически идентично поведению макро-мезополых углеродных сфер, рассматриваемых в одной из работ.

Форма полученных кривых приводит к выводу, что природа протекающих в данном электроде процессов имеет емкостную (т.е. связанную с аккумулярованием заряда на границе раздела электродный материал-электролит) основу. Источником электрической (не интеркаляционной емкости) в наших исследованиях могут выступать как само электрореактивное вещество (Ti_3SiC_2), так и другие компоненты электродной массы – ацетиленовая сажа, в первую очередь. Дальнейшие исследования будут направлены на установление природы и источника емкостного поведения электродного материала.

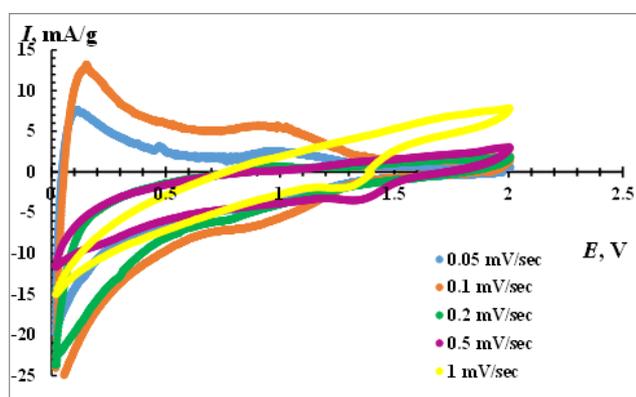


Рис. 3. Зависимость потенциала электрода от силы тока при последовательном изменении второго.

Поскольку различные углеродные материалы, в том числе и сажа, имеют множество радикалов на краях молекул, им присуща высокая реакционная способность на высокоразвитой поверхности сажевого электрода.

Предположительно именно на них идет восстановление органической составляющей электролита и их взаимодействие с ионами лития.

В конечном итоге происхождение пика следует связывать с электрохимической активностью сажевой составляющей, и он не имеет отношения к электрохимической природе Ti_3SiC_2 .

В литературных источниках электрохимическое поведение самих МАХ-фаз практически не изучено. Так единично упоминаются результаты

гальваностатического циклирования исследуемого нами Ti_3SiC_2 -электрода, но при этом не приводятся кривые изменения потенциала от емкости. Также, как и в нашем случае электрод содержал углеродную электропроводную добавку, что делает недостоверным вывод о способности фазы Ti_3SiC_2 к обратимому накоплению ионов лития. Соответственно, сами соединения МАХ-класса не обладают никакой электрохимической активностью.

Для того чтобы определить тип проводимости порошкового компонента Ti_3SiC_2 , нами был рассмотрен вариант электрохимической ячейки (ЭХЯ) с использованием блокирующих электродов и последующего применения импедансных измерений. В нашем случае исследуемая фаза Ti_3SiC_2 относится к материалам с электронной проводимостью ($\sigma_e \approx 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), близкой к металлам, что делает отработанные методики неприменимыми на таких объектах, как соединения МАХ-фаз.



Данная конструкция ячейки предполагает две границы, хорошо проницаемые для электронов. Металлические литиевые обкладки могут выступать как инертные по отношению к предполагаемому ионному транспорту в случае отсутствия проводимости TSC-материала по ионам Li^+ , так и обратимые при возможности распространения потока литиевых ионов вглубь МАХ-фазы.

Другая картина будет наблюдаться при отсутствии ионной проводимости исследуемого материала (TSC – в нашем случае). В этом случае не имеет смысла говорить о транспорте лития в окисленной форме (ионы Li^+) в направлении от границы TSC | Li вглубь фазы Ti_3SiC_2 . Следовательно, ток будет переноситься только электронами и годографы имеют вид единственной полуокружности, диаметр которой соответствует электронному сопротивлению.

Таким образом, критерием наличия ионной проводимости материала служит появление второй дуги на комплексной плоскости, которая соотносится с процессом переноса заряда. В отсутствие переноса заряда через границу электрод-материал (нет ионного транспорта) годограф будет идентичен традиционно наблюдаемому в конструкциях ячеек для измерения электронной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование рассмотрело ряд вопросов, связанных с электрохимическим поведением представителя МАХ-фаз – Ti_3SiC_2 . Заявленный в литературных источниках как перспективный в качестве анодного материала карбосилицид титана не обладает электрохимической активностью по отношению к ионам лития. Но, возможно, будет успешно применен в качестве добавки к композитным электродным материалам для повышения их электропроводности.