

06

Самоорганизующаяся микрогетерогенность и высокая протонная проводимость твердой эвтектики гидроксидов калия и натрия

© Ю.М. Байков, В.М. Егоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: baikov.solid@mail.ioffe.ru

В окончательной редакции 5 ноября 2007 г.

Обнаружен эффект воздействия самоорганизующейся микрогетерогенности твердой эвтектики NaOH/KOH на ее свойства как отдельно взятого протоника и как компонента гетероструктуры Pd|NaOH/KOH|Pd. Фундаментальный и прикладной интерес к этому явлению связан как с высокой протонной проводимостью эвтектики (10–30 mS/cm), так и с электрохимическими свойствами гетероструктуры. Проводимость эвтектики в среднетемпературном интервале 360–450 К на несколько порядков (!) выше, чем у отдельно взятых NaOH и KOH. Несравнимо более высокая проводимость эвтектики в этой же области температур и особенности низкочастотных импедансных спектров связываются с образованием микрогетерогенной смеси кристаллов NaOH и KOH, возникающей в ходе самоорганизации твердой эвтектики при затвердевании. Анализ температурного хода теплоемкости эвтектики выявляет наличие двух типов микрообластей твердой фазы с характерными объемами ~ 35 и 70 nm^3 .

PACS: 82.45.Yz, 92.30.Hk, 81.16.Dn, 82.45.Fk

Недавно сообщалось об исследовании ионных гетероструктур, обязательными компонентами которых являются гидрируемый металл (Pd, Ti) и твердый протонный проводник на основе гидроксидов калия и натрия (моногидрат KOH · H₂O, эвтектики KOH/NaOH и KOH/KOH · H₂O). На электродах этих оригинальных гетероструктур после электрохимической активации обнаруживается ЭДС $\sim 1 \text{ V}$ (open circuit potential, OCP) [1,2], что и послужило толчком для детального

изучения термодинамических и кинетических свойств. Подробные результаты будут опубликованы в последующих статьях. В этом сообщении рассматривается неизвестный ранее эффект модификации свойств двух протонных проводников, конкретно NaOH и KOH, эквимольная смесь которых образует эвтектику, далее EA („Eutectic Anhydrous“). Этот эффект обусловлен самоорганизующейся микрогетерогенностью при затвердевании расплава ($T_{melt} \approx 445$ К). Поводом для привлечения внимания к эффекту микрогетерогенности явилась не только сама по себе высокая ионная проводимость эвтектики (10–20 мС/см) в области 365–450 К, но и существенное отличие ее от низкой и в основном электронной проводимости p -типа (< 0.001 мС/см) отдельно взятых гидроксидов в той же области температур [3]. Наша гипотеза о роли микрогетерогенности в существенном повышении проводимости ионных проводников в эвтектических смесях основана на общепризнанных представлениях и разработках. Во-первых, в физической химии общепризнано, что для эвтектических смесей в твердом состоянии характерна микро- или наноразмерная гетерогенность [4]. Во-вторых, разработан способ повышения проводимости электролитов на основе ионных соединений путем создания композиционных материалов, т. е. искусственной микрогетерогенности, в том числе и для близких аналогов гидроксидов-гидросульфатов [5]. Однако в отличие от микрогетерогенности, искусственно создаваемой механическим смешением ионного проводника и диэлектрика, в изучаемой нами эвтектике микрогетерогенность самоорганизуется при затвердевании расплава, образованного смесью двух ионных проводников.

Необходимо также отметить другие аспекты поведения изучаемой эвтектики, которые могут быть связаны с микрогетерогенностью и представляют интерес и для фундаментальных, и для прикладных задач. Во-первых, проводимость ячеек с твердой фазой выше в 2–3 раза, чем у расплава, а температурная зависимость слабая и практически одинаковая ($E_{act} \sim 0.15$ эВ). Это было установлено в специальных измерениях на 10 и 20 К ниже и выше температуры плавления 445 К. Во-вторых, в твердой эвтектике при ~ 360 К наблюдается изменение проводимости, резкое по температурному интервалу и существенное по скачку величины (3–4 порядка). Подобные аспекты температурной зависимости проводимости характерны для твердых фаз с суперионной проводимостью, в том числе и с протонной. Так,

например, протонная проводимость α -NaOH в интервале 560–580 К составляет 20 мС/см и практически равна таковой у расплава NaOH ($T_{melt} = 585$ К), но при температурах ниже 560 К проводимость падает на несколько порядков [6]. Исследования структуры и тепловых свойств NaOH в этой области температур указывают на структурный фазовый переход, сопровождающийся изменением либрационной подвижности ионов OH^- [6]. Подобного рода эффекты наблюдаются и у других гидроксидов щелочных металлов (кроме LiOH) [6], а также в обширном семействе кислых солей — суперпротоников типа CsHSO_4 [5]. Однако для изучаемой эвтектики EA в научно-технической литературе не найдено данных о проводимости в твердом состоянии и никаких свидетельств в пользу существования иных фазовых переходов, кроме плавления. Подчеркнем также, что температуры известных фазовых переходов с резким изменением проводимости и в NaOH (566 К), и в KOH (513 К) существенно выше, чем таковые у изучаемой эвтектики (~ 360 К). Это, по существующим представлениям, может быть обусловлено сильными деформациями решеток микрокристаллов компонент эвтектики, происходящими в процессе самоорганизации в результате сильного взаимодействия компонент [4]. Изложенные здесь соображения послужили основанием для более детального изучения электрохимических свойств гетероструктуры Pd|EA|Pd, компонентом которой является изучаемая эвтектика.

На врезке рис. 1 приведена характерная кривая „модуль тока через гетероструктуру Pd|EA|Pd — модуль перенапряжения на протонном гетеропереходе ($|\eta|$)“. Появление трех участков ВАХ обусловлено участием в массо- и токопереносе через границу PdH_x |EA двух компонент электрохимически различных микрокристаллов, например NaOH и KOH. Отнесение этой особенности к процессам на границе электрод—электролит сделано на основе сопоставления с ВАХ, полученными при измерениях как объемной проводимости электролита методом четырехэлектродной ячейки, так и другой гетероструктуры Pd|KOH · H₂O(solid)|Pd, где поликристаллический электролит является конгруэнтно плавящимся химическим соединением. В этих случаях никаких особенностей ВАХ не наблюдали.

Полезную информацию о процессах и явлениях на границе электрод—электролит дают исследования частотной зависимости электрофизических параметров гетероструктур, в частности активной (Z') и реактивной (Z'') составляющих сопротивления гетероперехода Pd|EA.

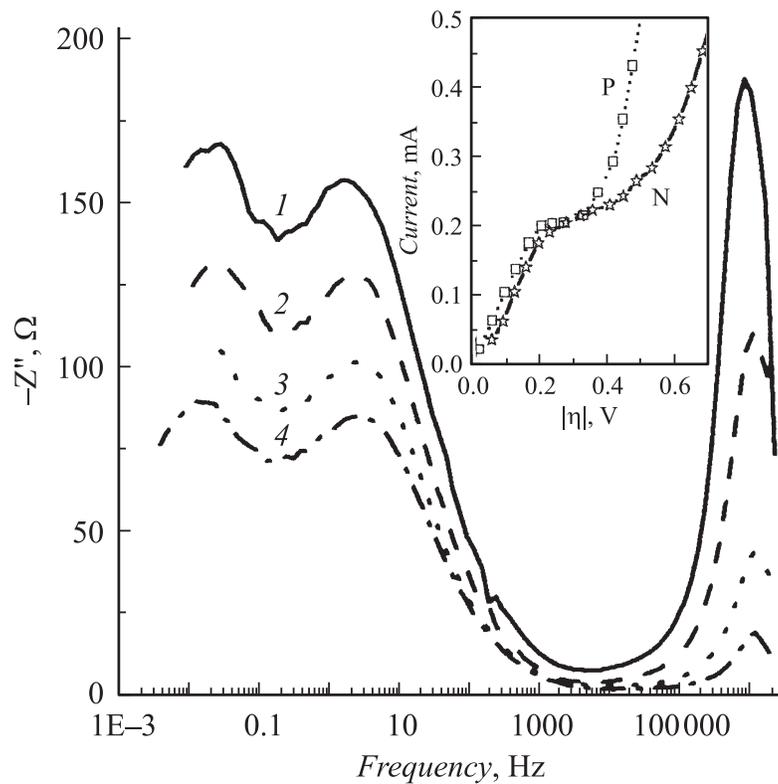


Рис. 1. Частотная зависимость мнимой составляющей импеданса $Z''(f)$ гетероперехода $\text{PdH}_x/(\text{NaOH}/\text{KOH})$ вблизи фазового перехода (358 К). 1 — 357 К; 2 — 359 К; 3 — 359.3 К; 4 — 360.5 К. На врезке: кривые P и N — ВАХ для $\eta > 0$ и $\eta < 0$ соответственно.

Спектры импеданса гетероструктур $\text{Pd}|\text{EA}|\text{Pd}$ изучали на приборе Solartron 1260 в области температур от 300 до 420 К в диапазоне частот от 4 мГц до 2 МГц. Амплитуда сигнала не превышала 20 мВ. Изучались режимы как ОСР, так и с разным уровнем перенапряжения и по знаку, и по величине. Полные результаты измерений будут изложены позднее, включая похожие данные для эвтектики $\text{KOH}/\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Здесь же представлены результаты измерений, ко-

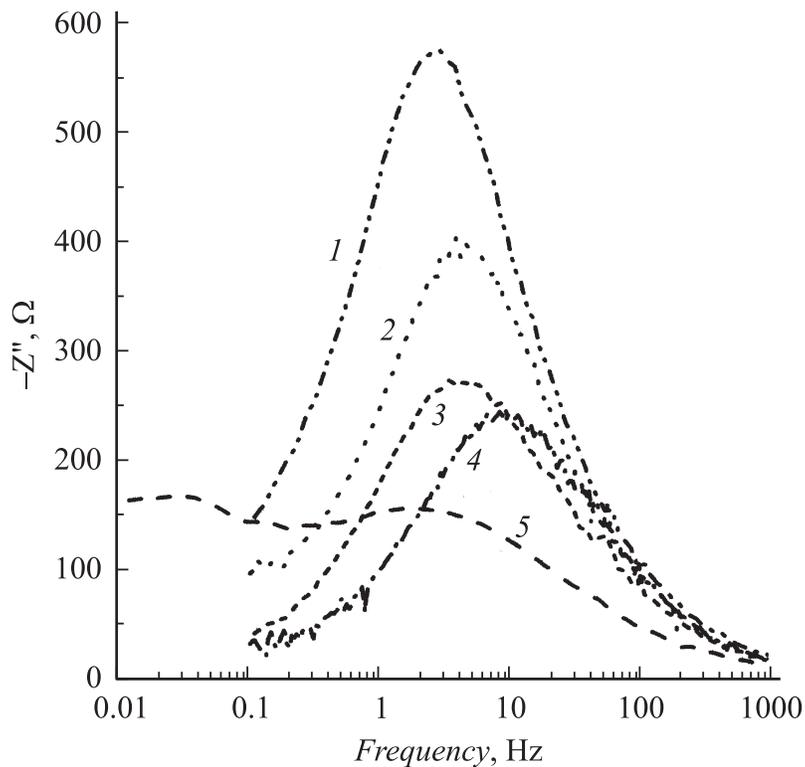


Рис. 2. Низкочастотная часть мнимой составляющей импеданса $Z''(f)$ гетеро-перехода $\text{PdH}_x|(\text{NaOH}/\text{KOH})$ при 322 К и при разных значениях перенапряжения: 1 — $\eta = 0$; 2 — $\eta = 0.2$ и $\eta = -0.2$ (совпадение!); 3 — $\eta = -0.4$; 4 — $\eta = 0.4$. Второго пика не найдено вплоть до 1 мГц. 5 — низкочастотная часть кривой 1 из рис. 1 (357 К), приведена для сравнения.

торые можно трактовать как свидетельство влияния гетерогенности электролита на электрохимические свойства гетероструктуры. На рис. 1 выделяются три области частот: около 1 МГц, 1–100 кГц, ниже 100 Hz вплоть до 1 мГц. Пик в мегагерцовой области обусловлен поведением ячейки в целом как конденсатора и соответствует емкости ~ 100 pF. Наше внимание было уделено области низких частот, где проявляются

электрохимические и релаксационные процессы, в которых ориентация, в частности, гидроксидных ионов играет ведущую роль [7] и где можно ожидать проявления двухкомпонентности электролита как составляющей гетероструктуры. Вблизи фазового перехода фиксируются два максимума на кривой $Z''(f)$. При повышении температуры в фазе с суперпротонной проводимостью ($\sim 30 \text{ mS/cm}$) максимумы плавно смещаются в область частот в 2–3 раза выше, но интенсивность максимумов снижается вплоть до полного исчезновения при приближении к температуре плавления (448 К). Проявление этих максимумов в этой фазе рассматриваем как доказательство именно химической природы двухкомпонентности эвтектики (см. также ниже выводы из анализа теплоемкости). В низкопроводящей фазе при медленном (10 К за 5 h) понижении температуры до 350 К максимум при частотах $\sim 3\text{--}5 \text{ Hz}$ практически не смещается, в то время как частота другого максимума повышается от 30 мHz до 0.5 Hz. При дальнейшем понижении температуры наблюдается только один и четкий максимум при 3 Hz. На рис. 2 показано, что интенсивность и форма этого пика, как и положение максимума, зависят от величины и знака перенапряжения на гетеропереходе $\text{PdH}_x|\text{EA}$. На основе полученных данных, в том числе рис. 1 и 2, об изменениях $Z''(f)$ с температурой и напряжением на гетеропереходе $\text{PdH}_x|\text{EA}$ можно утверждать, что они обусловлены электрохимическими процессами, лимитирующими общую скорость токо- и массопереноса. Более того, расщепление максимумов в области 360–400 К и разный температурный ход их характеристик указывают на участие в этих процессах двух химически различных компонент. Аргументы для соотнесения этих компонент с NaOH или KOH будут представлены в последующих публикациях.

В связи с определяющей ролью фазового перехода для свойств изучаемой эвтектики EA было изучено поведение теплоемкости в области твердотельного фазового перехода, а также получено свидетельство о двухкомпонентности этой эвтектики. Методика измерений описана в [2], где исследована теплоемкость другой эвтектики KOH/KOH · H₂O, также в области фазового перехода, который отмечен практически при той же температуре $\sim 360 \text{ K}$. Твердые образцы EA получены медленным охлаждением из расплава от $T = 530 \text{ K}$. Масса образцов для калометрических измерений составляла $\sim 20 \text{ mg}$. Для устранения методической ошибки наблюдения температурного гистерезиса (несовпадение температур, соответствующих пикам при охлаждении

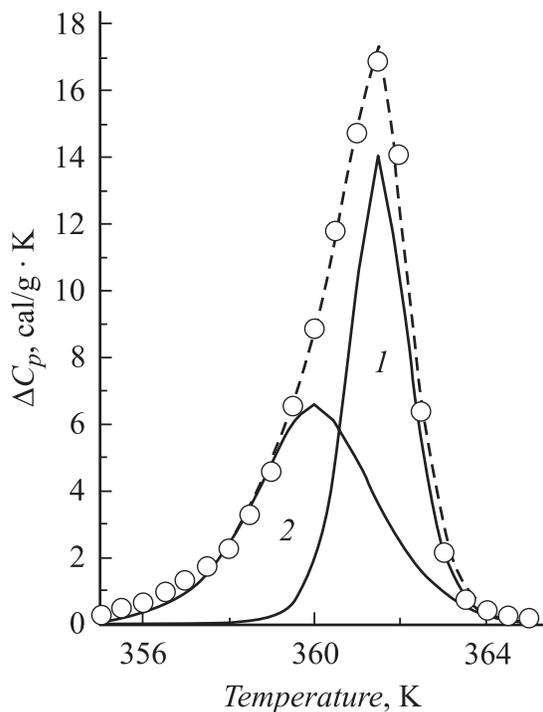


Рис. 3. Температурный ход избыточной теплоемкости эвтектики NaOH/KOH в области фазового перехода: эксперимент — кружки; 1 и 2 — подгонка двумя пиками (см. текст), их сумма — штриховая линия.

(T_{\min}) и нагревании (T_{\max}) была проведена линейная экстраполяция гистерезиса к нулевой скорости сканирования. Экстраполированные значения температур T_{\max} и T_{\min} равны соответственно 360.7 и 355.2 K, а физически реальный гистерезис $\Delta T = 5.5$ K. Наличие гистерезиса есть свидетельство фазового перехода первого рода в EA, который обычно связывается с изменением типа симметрии кристаллической решетки, но отсутствуют данные рентгеновской дифракции об этом гетерогенном материале. Энтальпия и энтропия перехода равны 49 J/g (~ 560 cal/mol) и 0.136 J/gK (1.57 cal/mol) соответственно.

Важная дополнительная информация о физической природе структурных характеристик фазового перехода получена при анализе формы пиков на температурной зависимости теплоемкости образцов ЕА при нагревании и охлаждении. Согласно термодинамической теории само-согласованного поля, применительно к Λ -образным размытым переходам первого рода в объеме „старой“ фазы происходит локализация многочисленных флуктуаций в ограниченном объеме в виде стабильных зародышей новой фазы, так называемых элементарных объемов перехода ω . Форма пиков на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии, как это видно из рис. 3, оказалась несимметричной, что позволяет предположить наличие по крайней мере двух компонент с разными значениями ω . Для одного пика ω равна $\sim 60\text{--}80\text{ nm}^3$, а для другого $\sim 35\text{--}40\text{ nm}^3$. Такое двукратное различие обусловлено, по-видимому, особенностями структуры компонент, образующих эвтектику. Соотнесение этих пиков с КОН или NaОН требует дополнительных экспериментов. Тем не менее при любом варианте оценка показывает, что в элементарных объемах превращения в области перехода первого рода содержится до 1000 элементарных ячеек микрокристаллов, т. е. образуется весьма большой домен, разрастание которого, конечно, зависит от последующей истории образца.

В заключение отметим, что на основе представленных здесь исследований формируется подход к поиску и созданию наногетерогенных ионных проводников с использованием эффекта самоорганизации эвтектических смесей.

Авторы благодарны Т.А. Переваловой за постоянное и активное участие в проведении эксперимента.

Работа поддерживается программой президиума РАН П-03-02 „Влияние электронной и кристаллической структур на свойства конденсированных фаз“.

Список литературы

- [1] *Baikov Yu.M.* // Solid State Ionics. 2007. V. 178. N 7–10. P. 487.
- [2] *Байков Ю.М.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 2. С. 134.
- [3] *Элькин Б.Ш., Шалкова Е.К., Байков Ю.М.* // Неорганические материалы. 1987. Т. 23 (1). С. 81–85.

- [4] *Первов В.С., Михейкин И.Д., Махонина Е.В., Буцкий В.Д.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 9. С. 852.
- [5] *Lavrova G.V., Ponomareva V.G., Uvarov N.F.* // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 2129.
- [6] *Spraeth M., Kreuer K.D., Dippel Th., Maier J.* // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 291.
- [7] *Тонконогов М.П.* // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 1. С. 29.