

05.3;06;12

Новая ионная гетероструктура „палладий—твердый гидроксильный протонный проводник“ и особенности ее электрофизических характеристик в области фазового перехода в электролите

© Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, В.М. Егоров

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

Поступило в Редакцию 25 октября 2005 г.

Протонный гетеропереход формулы $PdH_x|KOH \cdot 0.5H_2O$ образуется после электрохимической активации новой гетероструктуры, сформированной из металлического палладия и твердой эвтектической эквимольной смеси KOH и $KOH \cdot H_2O$. Вклад этого гетероперехода в электродвижущую силу ячейки, составляющий ~ 0.8 V, как и проводимость ячейки, существенно изменяются ниже 358 K, что коррелирует с обнаруженным фазовым переходом и резкими изменениями диффузии и химической активности протонов индивидуально взятой эвтектики $KOH \cdot 0.5H_2O$. Выдвинуто объяснение этой корреляции определяющей ролью порядка-беспорядка в ориентации O—H связей как в объеме электролита, так и на протонном гетеропереходе.

PACS: 81.05.-t

Гетероструктуры „металл—ионный проводник“ (МИП) являются объектом повышенного интереса при поиске новых или модификации существующих электрохимических устройств типа аккумуляторов, топливных элементов, сенсоров и т.п. Гетероструктуры МИП являются ведущими компонентами источников электрического тока и напряжения. Энергопроизводящие и/или энергосберегающие функции этих гетероструктур обусловлены химическими взаимопревращениями, в которых участвуют ионы электролита и атомы (ионы) электрода и/или газовой фазы. При этом осуществляется массоперенос (атомов, ионов)

через границу контакта фаз, а не только заряда (электронов), как в гетероструктурах „металл–полупроводник“.

С прикладной точки зрения наиболее привлекательной является способность гетероструктур МИП образовывать ионный гетеропереход, на котором происходит прямой обмен ион \leftrightarrow ион или ион \leftrightarrow атом между электродом-металлом и ионным проводником, что приводит к образованию разности потенциалов на гетеропереходе и, как следствие, созданию электрического тока в цепи, содержащей этот гетеропереход. Идеальным примером такой ситуации являются гетеропереходы $\text{Li}|\text{LiI}$ в полностью твердотельных литиевых аккумуляторах. Здесь происходит обмен атомов металлического лития (Li°) и ионов лития (Li^+) ионного проводника, причем преимущественное направление переходов зависит от режима работы аккумулятора (зарядка или разрядка). Металлический литиевый электрод упрощает формирование контакта гетероперехода с внешней электрической цепью для подвода (вывода) электронов при зарядке (разрядке) аккумулятора. Вообще, принадлежность к одному химическому элементу ионов электролита и атомов (ионов) электрода с металлоподобной проводимостью и высокой подвижностью этих частиц в объеме способствует решению сложной проблемы трехфазной границы в системах „газ–электрод–электролит“ электрохимических генераторов. Примером является использование кислород-ионного гетероперехода формулы $\text{LSCF}|\text{YSZ}$ [1]. (Здесь $\text{LSCF} = \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-a}$ — оксид со смешанной электрон-кислородионной проводимостью, а $\text{YSZ} = \text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2.96}$). К сожалению, подобное решение до сих пор не найдено для систем „газ H_2 –электрод–протонный проводник“, хотя попытки найти гетероструктурную пару типа „гидрид металла–протонный проводник“ предпринимаются [2–5]. Главной фундаментальной задачей остается ответ на вопрос „Возможен ли протонный гетеропереход?“, а при позитивном ответе формирование модели работы протонного гетероперехода с предсказательной силой. Известны только две работы [3,5], где был так поставлен вопрос и получен положительный ответ. В обеих работах в области температур 400–550 К изучали гетероструктуры, формулы которых в общем виде и наиболее точно определяются как „раствор водорода в металле–перовскитный протонный проводник“. В [3] показали, что в гетероструктуре $\text{MH}_y|\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-x}(\text{OH})_z$, где $\text{M} = \text{V}, \text{Zr}, \text{Nb}$, имеет место перенос протонов через гетеропереход в обоих направлениях. В [5] одним из авторов данной статьи (ЮМБ) было показано, что в гетероструктуре $\text{Pd}|\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-a}|\text{Pd}$ после

электрохимической активации формируется протонный гетеропереход $\text{PdH}_y|\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2.95-x/2}(\text{OH})_x$. Такой же вывод был сделан ранее в [6], но на основании косвенных результатов [6,7].

Электрохимические ячейки с протонными гетеропереходами как водородными электродами работали как топливный элемент [3] или как аккумулятор [5] и показали величины электродвижущей силы (ЭДС), близкие к термодинамическим $\sim 1.2\text{ V}$, но из-за низкой проводимости цератов величины генерируемых токов составляли микроамперы при 420–573 К. Кроме того, содержание протонов в электролитах на основе допированных цератов сильно зависит от внешних условий (температуры и давления паров воды и/или водорода). Поэтому с практической точки зрения представлялось полезным подобрать протонные проводники с более высокими как проводимостью, так и содержанием протонов. Не менее интересна такая замена для получения информации фундаментального характера о свойствах протонных гетеропереходов. Подход к решению этих проблем виделся в выборе соединений со стехиометрическим содержанием водорода, к числу которых относятся гидроксиды щелочных металлов [8–10]. Они эффективны как твердые ионные проводники, но только в высокотемпературных фазах, т. е. выше 520 К, при которых формирование второго компонента гетероструктуры, т. е. раствора водорода в Pd или в других металлах, требует давления заметно выше атмосферного. Предполагая, что величина ионной проводимости в твердом электролите коррелирует с температурой плавления последнего, мы остановили выбор на гидроксидных эвтектиках и моногидратах гидроксидов с более низкими температурами плавления.

В статье представлены впервые полученные результаты исследования гетероструктуры $\text{Pd}|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}|\text{Pd}$, где $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ — эквимольная смесь KOH и $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, твердая эвтектика, плавящаяся при 373 К. Это позволяет изготавливать гетероструктуры приведенной формулы любого размера и конфигурации путем введения электродов из Pd фольги в расплав или расплава между электродами при температуре 390 К с последующим охлаждением. Далее при 363 К производится электрохимическая активация, в ходе которой в течение нескольких часов пропускается постоянный ток начальной величиной $1\text{--}3\text{ mA/cm}^2$, так чтобы напряжение на ячейке не превышало 1.5–1.8 V. Последующие разрядки или зарядки получаемого таким образом аккумулятора производили при различных условиях не менее 20 раз и до трех месяцев. ЭДС такого аккумулятора достигала 1.3 V при 363 К сохранялась без нагрузки до 20 h.

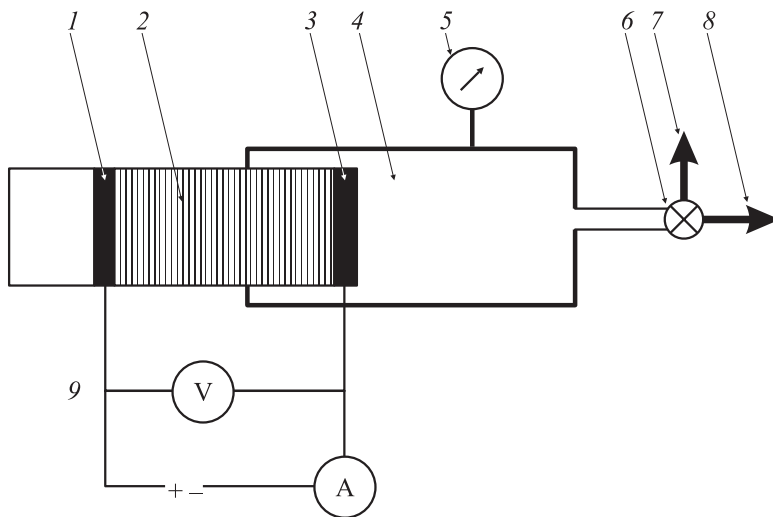


Рис. 1. Схема установки для определения потока протонов через гетеропереход $\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: 1 — вспомогательный Pd электрод; 2 — протонный проводник $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 3 — Pd электрод изучаемого протонного гетероперехода; 4 — объем для сбора газа; 5 — манометрический датчик; 6 — кран; 7 — на откачку и напуск газа, 8 — на масс-спектрометр; 9 — блок измерительных приборов и регулируемого источника постоянного тока. Газовый объем и трубка с электролитом выполнены из стекла. Не показана нагревательная часть.

Рассмотрим физическую сторону процессов. Нами установлено, что при зарядке водород входит в катодный Pd, образуя раствор водорода в металле PdH_x , где $x < 0.02$. Оценка содержания водорода произведена в специальных опытах изотопным методом, как в [5], и по термодесорбции. При этом относительно третьего, чисто Pd электрода потенциал катодного Pd составляет $\sim +800 \text{ mV}$, а потенциал анодного Pd $\sim -400 \text{ mV}$. Согласно [11], последняя величина соответствует пленке PdO_z на поверхности Pd. Внедрение протонов из электролита в объем катодно-поляризованного Pd электрода (позиция 3, рис. 1) четко проявляется в экспериментах по схеме (рис. 1). При катодной поляризации, т.е. при образовании PdH_x , в объеме (4) выделяется H_2 , количество которого зависит от пропущенного заряда. Например, после пропускания 7С ($1.94 \text{ mA} \cdot \text{h}$) при 368 К давление H_2 в 220 cm^3

объема (4) увеличилось с 5 до 102 Pa, которое сохранялось при выключении тока. При анодной поляризации водород частично выкачивается из объема (4), однако при анодной поляризации есть „конкурирующий“ процесс, а именно образование пленки PdO_x , поэтому полная обратимость выделения-поглощения H_2 из объема (4) не достигается. Тем не менее качественно эти данные доказывают, что протоны переходят из гидроксидного электролита в металл и обратно напрямую, т.е. действует протонный гетеропереход.

Механизм изменения химического состояния протона с металлического на ионно-ковалентное в связи O–H требует детального изучения, которое запланировано, но уже в проведенных экспериментах при варьировании температуры было обнаружено явление, выявляющее роль структурных трансформаций электролита в поведении гетероперехода в целом. Ниже 358 K проявились резкие изменения электрофизических свойств изучаемой гетероструктуры, строго коррелирующие с изменением свойств индивидуально взятого электролита в результате фазового перехода (рис. 2). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) (кривая 1) обнаруживает два фазовых перехода: второго рода при 362.5 ± 0.6 K и первого рода при 373.2 K. Последний близок к плавлению эвтектики. Наблюдается падение проводимости в ~ 5 раз при переходе от расплава к твердой фазе, в которой, тем не менее, зависимость от температуры слабее (энергии активации 0.15 и 0.07 eV соответственно). В то же время изменений ЭДС ячейки при переходе от расплава к твердой фазе не выявлено. (Данные для расплава на рисунке не приведены). В высокотемпературной (ВТ) фазе проводимость эвтектики (кривая 3), коэффициент диффузии протона в ней (кривая 4) и скорость изотопного обмена H/D эвтектики с диводородом (кривая 5) изменяются плавно. В то же время та составная часть ЭДС ячейки, которая обусловлена протонным гетеропереходом (кривая 2), имеет хоть и небольшой, но четко выраженный минимум на интервале температур существования ВТ фазы. Наиболее драматические изменения наблюдаются около 358 K, что связано с переходом в низкотемпературную (НТ) фазу. В научно-технической литературе сведений об этом переходе нет, кроме отмеченной одним из авторов этой статьи (ЮМБ) аномалии проводимости для чистого КОН [8]. Резкое изменение диффузии протонов в объеме твердой фазы и химической (изотопно-обменной) активности протонов на гидроксидной поверхности связывают [8–10] с замораживанием в кристаллической решетке ротационной способности связей O–H. Как следствие, про-

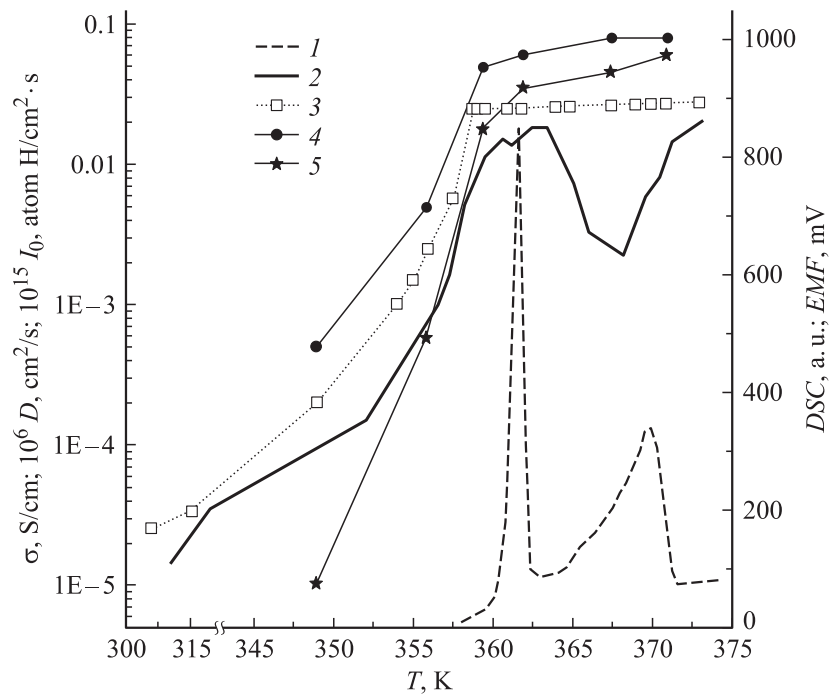


Рис. 2. Электрические и физико-химические характеристики твердой эвтектики $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и гетероперехода $\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: 1 — спектр дифференциальной сканирующей калориметрии $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, экстраполированный на нулевую скорость развертки температуры; 2 — (EMF)-потенциал PdH_x электрода (позиция 3 на рис. 1) относительно чистого Pd; 3 — (σ)-ионная проводимость $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (четырёхзондовый метод на постоянном токе и импедансные измерения); 4 — (D_{H}) — коэффициент самодиффузии водорода (протонов) в $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 5 — (I_0) скорость изотопного обмена водорода между H_2 и $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ без участия Pd или каких-либо других катализаторов.

исходит снижение способности к обмену протонами на гетеропереходе, т.е. фактически „замораживание“ последнего, что и проявляется как резкое падение ниже 358 К той части ЭДС ячейки, которая обусловлена протонным гетеропереходом. Имеет ли этот вывод общий характер для многих разрабатываемых сейчас протонсодержащих электрохимических

устройств (топливных элементов, аккумуляторов, сенсоров) на основе не только неорганических, но и полимерных проводников, предстоит выяснять в уже запланированных исследованиях.

Работа выполняется в рамках программы президиума РАН П-28 „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] *Adler S.D.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4791–4843.
- [2] *Condon J.B., Schober T.* // Solid State Ionics. 1995. V. 77. P. 299–305.
- [3] *Horiike S., Kunimatsu A., Takahiro K.* et al. // J. Alloys & Comp. 1999. V. 295. P. 838–843.
- [4] *Wei-Kang Hu, Dag Noreus* // J. Alloys & Comp. 2003. V. 356–357. P. 734–737.
- [5] *Baikov Yu.M.* // Solid State Electrochemistry Proc. 26th Riso International Symposium on Material Science. Riso National Laboratory Roskilde, Denmark. P. 115–120.
- [6] *Baikov Yu.M., Kompan M.E., Nikulin E.I.* et al. // Ionics. 2003. V. 9. N 5/6. P. 395–403.
- [7] *Байков Ю.М.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 12. С. 82–86.
- [8] *Байков Ю.М.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. В. 10. С. 1410–1413.
- [9] *El'kin B.Sh.* // Solid State Ionics. 1990. V. 37. P. 139–148.
- [10] *Spaeth M., Kreuer K.D., Dippe Th., Maier J.* // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 291–297.
- [11] *Лобовикова Н.А., Перфильев М.В.* Кислородные электроды на основе серебра, палладия и их сплавов в ячейках с твердым оксидным электролитом. В: Электродные процессы в твердоэлектролитных системах. УрО РАН. 1988. С. 67–84.