

06

## Протонный гетеропереход в гетероструктуре „интерметаллид—дигидрат гидроксида калия—графит“

© Ю.М. Байков, Б.Т. Мелех, И.В. Коркин

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

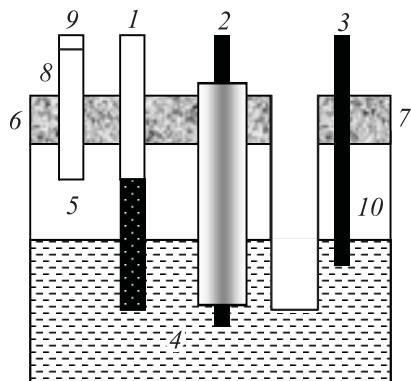
Поступило в Редакцию 19 октября 2009 г.

Сообщается об оригинальных гетероструктурах, где используются графит и интерметаллид титан—железо (TiFe), как два электрода, и твердый электролит  $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T_{\text{melt}} \cong 315 \text{ K}$ ). После активации ЭДС таких ячеек при 263–310 K составляет  $\sim 1.4\text{--}1.1 \text{ V}$ , причем вклад в ЭДС гетерограницы  $\text{TiFeH}_x|\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  составляет 0.9–0.7 V. Изменение потенциала этой гетерограницы на  $\sim 100 \text{ mV}$  при замене протия на дейтерий свидетельствует о потенциалообразующей роли протонов. Изотопным обменом доказана кинетическая обратимость перехода протонов через гетерограницу  $\text{TiFeH}_x|\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что также свидетельствует об образовании протонного гетероперехода.

Разработка систем конверсии и хранения энергии включает поиск относительно дешевых и в то же время эффективных материалов для так называемых мембран-электродных сборок (membrane-electrod assembly, MEA), основная идея которых опирается на концепцию трехфазной границы (triple phase boundary, TPB). Альтернативой этой концепции являются мембран-электродные сборки в специфической форме ионных гетеропереходов. Эти два подхода рассмотрены в многочисленных обзорах и монографиях, посвященных, прежде всего, кислород-ионным системам, например обзор Adler [1]. История этих подходов в отношении водородных (протон-проводящих) систем представлена в [2]. Здесь же показано, что протонный гетеропереход  $\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  образуется в гетероструктурах типа  $\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}|\text{PdO}_y$ . Хотя такие ячейки являются интересным объектом для фундаментальных исследований процессов массо- и токопереноса в интерфейсных областях гетерогенных систем, для прикладных задач использование дорогого

металла — палладия — малопривлекательно. Кроме того, для формирования экспериментальной базы теоретических разработок протонных гетеропереходов необходимо расширение набора комбинаций исследуемых материалов как по электродам, так и по электролитам. Поэтому в 2008–2009 гг. были начаты работы по исследованию гетероструктур, где в качестве основного электрода — гидрируемого металла — используется титан, а вторым электродом взят графит [3]. В этом сообщении приводятся результаты исследования оригинальных электрохимических ячеек, где в качестве электродов используются графит и интерметаллид титан–железо (TiFe), а в качестве электролита — низкоплавкий дигидрат гидроксида калия ( $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\text{melt}} \cong 315 \text{ K}$ ). Интерметаллид TiFe — давно и хорошо известный материал для хранения водорода [4], а использование низкоплавкого электролита позволяет избежать ряда технологических проблем с формированием ячеек и перейти к рабочим температурам даже ниже комнатной, что привлекательно с точки зрения как прикладных, так и фундаментальных подходов. Для характеристики гетероструктур используются как термодинамические параметры — разность потенциалов между электродами (ЭДС,  $E$ ) и потенциалы отдельных электродов ( $U$ ), так и кинетические — электропроводность электролита и скорость переноса заряда и массы через границу электрод–электролит. В этом письме сообщается об откликах этих параметров гетерограницы  $\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на изменение изотопного состава водорода ( $\text{H} \leftrightarrow \text{D}$ ). Изотопный обмен  $\text{PdH}_x \leftrightarrow \text{KOD} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  свидетельствует об обратимости переноса протонов через эту гетерограницу, изотопный эффект  $U$  на этой гетерогранице свидетельствует о потенциалообразующей роли протонов.

Дигидрат гидроксида калия получали смешиванием почти стехиометрических количеств безводного KOH и дважды дистиллированной воды в серебряном тигле, поддерживая температуру последнего  $\sim 330 \text{ K}$ . Процедуру проводили в замкнутом объеме, чтобы избежать потерь воды при испарении. Полученный мелкокристаллический слиток с иглоподобными зернами длиной порядка 3–4 мкм хранили в холодильнике в закрытой колбе. Для получения образцов, содержащих дейтерий, использовали тяжелую воду, что обеспечивало содержание дейтерия в электролите  $\sim 80 \text{ at}\%$ . Далее в тексте такие электролиты будут обозначены как  $\text{KOD} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ . Температура плавления дигидрата составляла 314–316 K с повышением ее на 5–6 градусов для образцов, содержащих дейтерий.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — основной TiFe-электрод, прикрепленный к Ni-трубке, проходящей через пробку; 2 — референсный Pt-электрод в тефлоновой оболочке; 3 — графитовый электрод; 4 — электролит; 5 и 10 — газовые объемы ( $\sim 2 \text{ cm}^3$ ); 6 и 7 — съемные пробки; 8 — Ni-трубка для ввода дополнительного TiFe-электрода (см. текст) со съемной пробкой 9. На схеме не показаны трубки для ввода и вывода газов, системы регулировки температуры и электрических измерений. В реальной ячейке электрические входы 1, 2 и 9 через круглую пробку 6 образуют равносторонний треугольник.

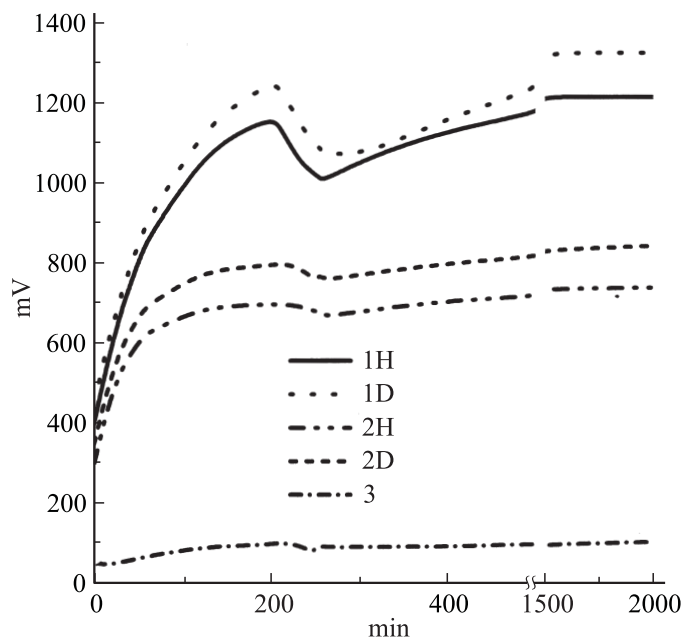
Образцы интерметаллида титан–железо были приготовлены методом высокочастотного плавления в электромагнитном тигле (левитации). Использованные исходные материалы — железо „армко“ и йодидный титан „осч“. Температура плавления составляла  $\sim 1800 \text{ K}$ . Готовили образцы TiFe отливкой в медные изложницы в виде цилиндров диаметром 4–6 mm.

Гетероструктуру формировали в стеклянном сосуде (рис. 1). При изучении отклика протонного гетероперехода на изменение изотопного состава водорода в компонентах необходимо иметь в виду, что потенциал на границе электрод–электролит  $U(\text{TiFeN}_x|\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  есть величина, измеряемая относительно референсного электрода 2, в качестве которого использовали платиновую проволоку. Графитовый стержень был вторым рабочим электродом 3. Приготовленный электролит 4 расплавляли и заливали в нагретый сосуд при температуре 58–62°C в камере, заполненной азотом, очищенным от  $\text{CO}_2$ . После этого вводили

разогреты до той же температуры пробки 6 и 7 с электродами и трубками для подвода газов (последние на рисунке не показаны). После охлаждения заменяли газы над графитовым электродом 10 на воздух, а над TiFe — на водород. При этом ЭДС ячейки, т.е.  $E(C^+ - TiFe^-)$ , оказывалась  $\sim 400$  mV, а потенциалы  $U(Pt^+ - TiFe^-)$  для четырех гетероструктур с электролитом, содержащих протий, были в пределах  $300 \pm 15$  mV. Поведение гетероструктур, содержащих дейтерий, качественно не отличалось, но ЭДС исходной гетероструктуры, содержащей дейтерий, как и потенциал  $U(Pt^+ - TiFe^-)$ , были больше на  $\sim 40-50$  mV.

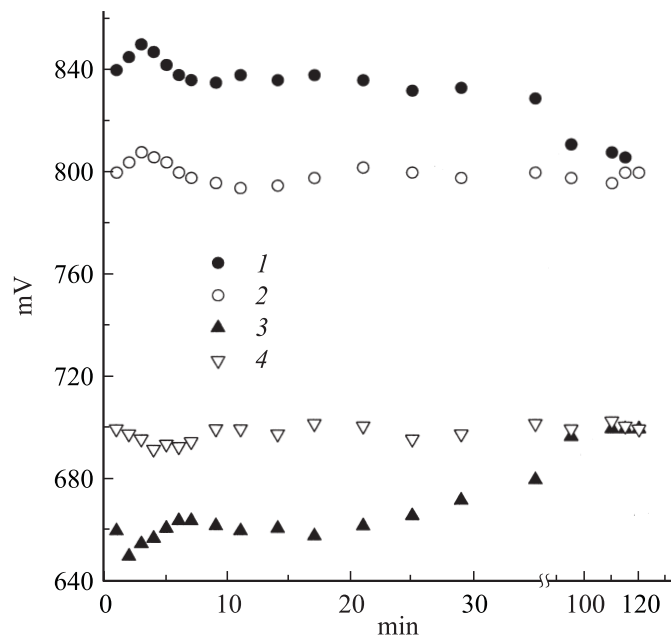
После формирования исходных гетероструктур проводили их активацию при 300 K, главная цель которой состояла во внедрении водорода в TiFe-электрод, методом электролиза. Для этого от внешнего источника тока на гетероструктуру подавали напряжение того же знака, что и в исходном состоянии, т.е. TiFe(-) и C(+). В ходе активации его постепенно повышали для поддержания тока на уровне 1 mA, что соответствовало плотности тока около  $0.5$  mA/cm<sup>2</sup>. Регулярно проводили кратковременные (10–15 min) измерения ЭДС и  $U(Pt^+ - TiFe^-)$ , производя размыкание цепи. На рис. 2 показан временной ход этих величин, которые через три часа стабилизировались:  $\sim 1200$  и  $\sim 700$  mV соответственно. Поведение гетероструктуры, содержащей дейтерий, качественно не отличалось, но в режиме стабилизации ЭДС и  $U(Pt^+ - TiFe^-)$  достигали  $\sim 1300$  и  $\sim 800$  mV соответственно. Однако при более длительном режиме разомкнутой цепи величины  $U$  и  $E$  уменьшались на 5 и 15% в течение часа. Меньшая стабильность  $E$  связана с релаксацией состояния графитового электрода, что было установлено при измерениях относительно Pt. Опытным путем было установлено, что для сохранения стабильного состояния активированной гетероструктуры в течение, например, двух суток процедуру активации необходимо было продолжать около 35 h, примерно так, как это описано в [2] для ячеек с Pd электродами.

Таким образом, в результате активации при 300 K были определены ЭДС и потенциалы  $U(Pt^+ - TiFe^-)$  оригинальных гетероструктур формулы  $TiFeH_x|KOH \cdot 2H_2O|C$ , а изотопный сдвиг этих величин однозначно указывал на потенциалобразующую роль протонов. Последняя является одной из ключевых характеристик протонного гетероперехода. Для повышения надежности этого вывода были проведены эксперименты по изотопному сдвигу потенциалов и изотопному обмену через ге-



**Рис. 2.** Изменения во времени разности потенциалов „TiFe–C<sup>+</sup>(графит)“ (1H, 1D), „TiFe–Pt<sup>+</sup>“ (2H, 2D) и изотопного эффекта  $\{U(\text{Pt}^+ - \text{TiFeH}_x) - U(\text{Pt}^+ - \text{TiFeD}_x)\}$  (3) в ходе электролитической активации током 1 мА (см. текст). Кривые соединяют значения напряжений, периодически получаемых при кратковременных режимах разомкнутой цепи. Период длительного отключения тока и непрерывных измерений напряжения между 200-й и 260-й минутами. 1H, 2H, 1D, 2D относятся к гетероструктурам, содержащим протий и дейтерий соответственно.

терограницу при температуре тающего льда (273 К). План эксперимента предусматривал дополнительную процедуру активации при этой же температуре в течение еще 30 h. Однако после извлечения из холодильника, где гетероструктуры хранились около 10 дней после опытов при 300 К, и последующей выдержки при 273 К около 5 h разность  $\{U[\text{Pt}^+ - (\text{TiFeH}_x)^-] - U[\text{Pt}^+ - (\text{TiFeD}_x)^-]\}$  составляла практически те же  $100 \pm 5$  mV. После окончания дополнительной активации потенциалы  $U[\text{Pt}^+ - (\text{TiFeH}_x)^-]$  и  $U[\text{Pt}^+ - (\text{TiFeD}_x)^-]$  сохранялись неизменными в течение 10 h, а затем в течение более двух суток



**Рис. 3.** Изменения во времени потенциала дополнительного электрода („гостя“) TiFe, вводимого через трубку  $\delta$  в электролит 4 ячейки-„хозяйина“. Измерения относительно референсного Pt-электрода (см. рис. 1). Эти изменения обусловлены водородным изотопным обменом электрод–электролит (см. текст). Для краткости начальный изотопный состав „гостя“ обозначен как TiFeH или TiFeD, а „хозяйина“ как OH или OD: 1 — TiFeH–OD, 2 — TiFeD–OD, 3 — TiFeD–OH, 4 — TiFeH–OH. В „холостых“ опытах 2 и 4 (открытые значки) выяснялась значимость побочных факторов, не обусловленных изотопным обменом.

уменьшались со скоростью 2 mV/h, но их разница оставалась в пределах  $100 \pm 15$  mV. Эта величина и рассматривается как изотопный эффект потенциала гетерограницы „раствор водорода в интерметаллиде титан–железо–дигидрат гидроксида калия“ и при 300 K, и при 273 K. Наиболее надежно установленная ЭДС TiFeH<sub>x</sub>|KOH · 2H<sub>2</sub>O|C при 273 K составляет  $1300 \pm 20$  mV.

Для изучения температурной зависимости ЭДС и потенциалов  $U[\text{Pt}^+ - (\text{TiFe})^-]$  и их изотопного эффекта  $\{U[\text{Pt}^+ - (\text{TiFeH}_{xh})^-] -$

–  $U[\text{Pt}^+ - (\text{TiFeD}_{x_d})^-]$  измерения были проведены еще при трех температурах (263, 283 и 310 К). Была установлена общая тенденция к падению ЭДС и потенциала  $U[\text{Pt}^+ - (\text{TiFe})^-]$  с ростом температуры. Для гетероструктуры, содержащей протий, эти изменения составляют  $5 \pm 1$  и  $4 \pm 1.5$  мВ/К соответственно, но вопрос о температурной зависимости изотопного сдвига остался открытым.

Водородный изотопный обмен между  $\text{TiFeH}_x$  и  $\text{KOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$  или наоборот наблюдали в специальных экспериментах, используя второй  $\text{TiFe}$ -электрод, который могли вводить или удалять через специальную Ni-трубку (8) в пробке (6) (см. рис. 1) после активации в расплаве дигидрата необходимого изотопного состава при температуре 350 К. На рис. 3 показаны вариации потенциалов  $\text{TiFe}$ -электродов относительно Pt. Точки 2 и 4 (открытые символы) соответствуют одинаковым, а точки 1 и 3 — разным изотопам водорода в  $\text{TiFe}$  в электролите. Видно, что после 5–7 min физико-химической релаксации гетероструктуры наблюдается закономерное стремление к уравниванию введенного электрода — „гостя“ с ячейкой — „хозяином“. Факт обмена  $\text{H} \Leftrightarrow \text{D}$  через гетерограницу электрод–электролит очевиден и свидетельствует о функционировании протонного гетероперехода  $\text{TiFeH}_x | \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Наблюдаемая на нем разница между  $\text{TiFeH}_x$  и  $\text{TiFeD}_x$  в  $\sim 40$  мВ означает, что измеренный изотопный эффект в 100 мВ есть алгебраическая сумма вкладов  $\sim 140$  мВ от электролита и  $\sim 40$  мВ от электрода, что подобно ситуации для Pd в [2].

Работа выполняется в рамках Программы фундаментальных исследований президиума РАН П-03 „Квантовая физика конденсированных сред“.

## Список литературы

- [1] *Adler S.D.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4971–4843.
- [2] *Baikov Yu.M.* // Solid State Ionics. 2007. V. 178. N 7–10. P. 487.
- [3] *Baikov Yu.M.* // J. Power Sources. 2009. V. 193. P. 371.
- [4] *Reilly J.J., Wiswall R.H.Jr.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 218.