

02;07

Квантовый изотопный эффект на протонном гетеропереходе „раствор водорода в палладии—гидроксидный протонный проводник“

© Ю.М. Байков

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

Поступило в Редакцию 16 апреля 2006 г.

Впервые обнаружен при 368 ± 0.5 К водородный изотопный эффект электродных потенциалов твердотельных протонных гетеропереходов $\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x < 0.02$ и $n = 0.5$ и 1), образующихся после электрохимической активации гетероструктур $\text{Pd}|\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}|\text{M}$, где $\text{M} = \text{Pd}$ или C (графит). Химический состав второго (M) электрода не влиял на величину изотопного сдвига электродного потенциала, которая составила при полной замене протия на дейтерий 105 ± 15 mV и 120 ± 20 mV для $n = 0.5$ и $n = 1$ соответственно. Обнаруженный изотопный сдвиг потенциала протонного гетероперехода „раствор водорода в палладии—гидроксид“ означает вклад квантовых эффектов. Величина изотопного сдвига потенциала коррелирует с изотопным эффектом нулевых энергий протонов, образующих химическую связь O—H в структурных единицах решетки электролита и атомов водорода, растворенных в Pd.

PACS: 82.45.-h, 82.60.-s, 82.30.Hk, 82.47.Cь

Исторически сложилось два подхода к применению изотопных методов исследования физических и химических процессов и явлений. В одном из них (изотопная метка) предполагается, что различие изотопов не сказывается на изучаемых процессах или свойствах. В другом подходе, напротив, установление и интерпретация изотопного эффекта являются основной целью эксперимента. Изотопные эффекты имеют квантовый характер, когда играет роль дискретность уровней энергии атомов в химически связанном состоянии [1]. Разделение квантового и квазиклассического вкладов в изотопный эффект формирует принципиально более высокий уровень понимания микроскопического механизма процесса или свойств изучаемого объекта. Квантовые эффекты весьма

характерны для атомов водорода благодаря их наименьшей массе среди атомов всех химических элементов, а большая относительная разница масс H и D создает заметный изотопный эффект нулевой энергии. В кристаллической решетке КОН нулевые энергии колебаний протонов в структурообразующих ионах OH^- и OD^- составляют 223.2 и 163.8 meV, а нулевые энергии вибраций этих ионов с учетом двухкратного вырождения составляют ~ 80 и ~ 58 meV [2]. Энергии трехкратно вырожденных нулевых колебаний атомов H и D в растворе водорода в Pd составляют 102.5 и 72 meV [3]. Именно поэтому можно было ожидать изотопного эффекта в характеристиках гетероструктуры $(-)\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}|\text{PdO}_y(+)$, о пионерском исследовании которой сообщалось в [4]. Электрические свойства этой гетероструктуры подобны таковым у перезаряжаемых батарей: между электродами существует стационарная разность потенциалов ~ 1.3 V, обеспечивающая работу гетероструктуры как источника тока, причем экспериментально установлена многократная обратимость процессов заряда и разряда. При сравнении с исторически первыми электрохимическими генераторами космических аппаратов, где использовали жидкий электролит того же состава — 86 wt.% $\text{KOH} \cong \text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и при температуре ~ 500 K [5], новизна и оригинальность рассмотренной в [4] гетероструктуры определяется тремя факторами: 1) один из электродов — раствор водорода в Pd; 2) электролит — твердый гидроксидный протонный проводник; 3) формирование твердотельного протонного гетероперехода „раствор водорода в металле—протонный проводник“ $(\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$, через который осуществляется прямой и обратимый межфазный перенос протонов. Доказательство существования протонного гетероперехода и установление совместимости условий его реализации с инженерно-техническими требованиями может кардинально изменить подходы к решению многих задач электрохимической энергетики. Более подробно этот аспект рассмотрен в [4], где и приведены первые экспериментальные свидетельства реализации протонного гетероперехода в изучаемой гетероструктуре $(-)\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}|\text{PdO}_y(+)$ при прохождении тока от внешнего источника, т.е. в неравновесных условиях. Равновесное состояние гетероструктуры в целом, природа электродвижущей силы (ЭДС) и вклад в ее величину электродного потенциала гетерограницы $\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ были рассмотрены лишь гипотетически потому, что отсутствует теоретическая модель физической сути процессов электро- и массопереноса через обе меж-

фазные границы электрод/электролит этой оригинальной системы, т.е. $\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}|\text{PdO}_y$. Формирование такой модели представляет также интерес для инженерно-технической разработки принципиально возможного применения подобного рода гетероструктур как в режиме топливного элемента, так и в режиме аккумулятора.

Понимание микроскопической природы гетерограницы требует установления токо- и потенциалопределяющих ионов [5]. В нашей работе в качестве „свидетеля“ потенциалобразующей роли атомно-ионных частиц водорода был выбран отклик равновесного электродного потенциала гетерограницы на замену протия на дейтерий как в электролите, так и в электроде, т.е. сравнение $\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PdD}_x|\text{KOD} \cdot 0.5\text{D}_2\text{O}$.

В качестве исходного материала для электролита использовали коммерческий продукт фирмы "Сметарол" „гидроокись калия, чда“. Палладиевые электроды изготовляли из фольги с содержанием 99.999% Pd (Уралхимкомбинат). Для изготовления KOD использовали изотопный обмен безводного KOH с D_2 при температуре 545 K по методике, тщательно отработанной в ФТИ им А.Ф. Иоффе [6,7]. После приготовления дейтерированной эвтектики содержание дейтерия составляло 97.5 at.%. Обе эвтектики $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOD} \cdot 0.5\text{D}_2\text{O}$ в количестве 64 миллимолей расплавляли при 388 K в пробирке диаметром 1.2 см. Затем в расплав вводили два Pd электрода (0.5 см, 2.4 см, 100 nm) с межэлектродным расстоянием ~ 0.8 см, строго зафиксированным деталями из тефлона. К электродам заранее были припаяны медные провода диаметром 1.5 mm, служившие также держателем электродного блока и токопроводами. Расплав с введенными электродами медленно охлаждали (15 K/h). По нашим наблюдениям, температура плавления (затвердевания) у дейтериевого образца была на ~ 1.5 K выше протиевого (375.5 и 374 K соответственно). Все последующие измерения проводили при 368 ± 0.5 K в течение 60 h без охлаждения до более низких температур. Этапы измерений, необходимость которых была выявлена в ходе предварительных экспериментов, включали: 1) 12-часовую выдержку после застывания; 2) два цикла, состоящих из пропускания постоянного тока (~ 0.3 mA и ~ 1.5 V, 10 h) и наблюдения ЭДС-гетероструктур после прерывания тока в течение двух часов; 3) пропускание постоянного тока в течение 5 h при напряжении на 0.1 V выше ЭДС, измеренной в конце третьего этапа, и наблюдение ЭДС гетероструктур в течение 19 h. Ход эксперимента представлен на рис. 1. Разница ЭДС, содержащих протиевую и дейтериевую гетероструктуры,

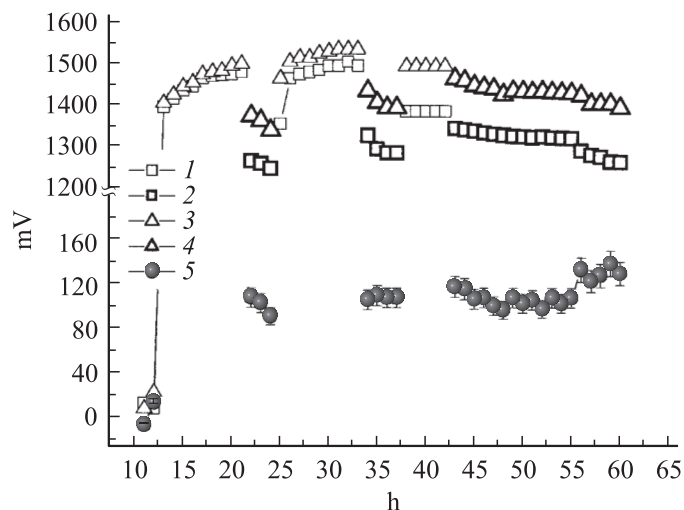


Рис. 1. Изменение напряжения на гетероструктурах $(-)\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}|\text{PdO}_y(+)$ (1, 2) и $(-)\text{PdD}_x|\text{KOD} \cdot 0.5\text{D}_2\text{O}|\text{PdO}_y(+)$ (3, 4) при пропускании постоянного тока 0.3 мА (1, 3) и в режиме разомкнутой цепи (ЭДС) (2, 4) и разность ЭДС противовой и дейтериевой форм (5). Температура 368 К.

составляет 105 ± 15 мВ. Судя по известной нам научно-технической литературе, подобные результаты получены впервые.

Для расширения объектов исследования методика эксперимента была модифицирована: 1) правый (положительный) Pd-электрод был заменен графитовым стержнем, что резко повысило стабильность ЭДС гетероструктуры во времени, но ее величина снизилась до уровня 1.1 В; 2) в качестве электролита был использован $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с температурой плавления 420 ± 1 К; 3) была изменена конструкция измерительной ячейки, которая позволила оценить вклад каждого компонента гетероперехода в изотопный сдвиг ЭДС путем наблюдения ее изменений при плавной замене, например, протия на дейтерий в Pd-электроде в одной и той же сборке гетероструктуры: $(-)\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}|\text{C}(+) \Leftrightarrow (-)\text{PdD}_x|\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}|\text{C}(+)$. Результаты измерений представлены в табл. 1. Изотопный сдвиг электродного по-

Таблица 1.

Компоненты	PdH _x	PdD _x
KOH · H ₂ O	1100	1080
KOD · D ₂ O	1240	1220

тенциала изучаемых гетеропереходов с KOH · H₂O при полной замене протия на дейтерий составляет 120 ± 20 meV, т.е. практически такой же, как и для KOH · 0.5H₂O. Для изотопносмешанных гетероструктур сдвиг потенциала определен с меньшим разбросом: 20 ± 5 meV. Обнаруженный впервые изотопный эффект равновесного потенциала гетероперехода означает вклад квантовых эффектов, которые интересно количественно оценить на основе теоретической модели, подробное изложение которой будет сделано в отдельной публикации. Далее изложены лишь основные выводы.

Теоретические расчеты ЭДС (E) обычно основаны на оценке изменения свободной энергии ΔG химической реакции, определяющей работу электрохимической системы, так как $\Delta G = -zFE$, где z и F — число электронов, переносимых в ходе реакции, и число Фарадея [5]. Для гетероструктуры с двумя Pd электродами таковой является реакция $2PdH + PdO \rightleftharpoons 3Pd + H_2O$ и $z = 2$. Если использовать данные для гидроксида и оксида палладия и чистой воды [3,8], то при 400 K $E = 820$ mV, что меньше экспериментальных значений 1100–1300 mV, как и изотопный сдвиг ΔE , составляющий ~ 60 meV. Недостаток этого варианта оценки изотопного сдвига ЭДС — игнорирование твердогидроксидного состояния электролита и, прежде всего, состояния молекул воды в нем.

Другой способ оценки изотопного сдвига ЭДС основан на рассмотрении реакций на каждой гетерогранице электрохимической структуры $(-)\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}|\text{PdO}_y(+)$ отдельно, а именно $\text{PdH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + \text{H}_2\text{O} + e^-$ и $\text{PdO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd} + 2\text{OH}^-$. Первая реакция на гетеропереходе PdH_x|KOH · 0.5H₂O схематично показана на рис. 2. Гидроксидный ион электролита „вытаскивает“ протон из PdH_x-электрода и трансформируется в молекулу воды. В электроде возникает „лишний“ электрон, который способствует отрыву протона от молекулы воды в электролите. Достаточно высокая диффузия протонов в электролите и водорода в Pd ($\sim 10^{-7}$ cm² · s⁻¹) способствует быстро-

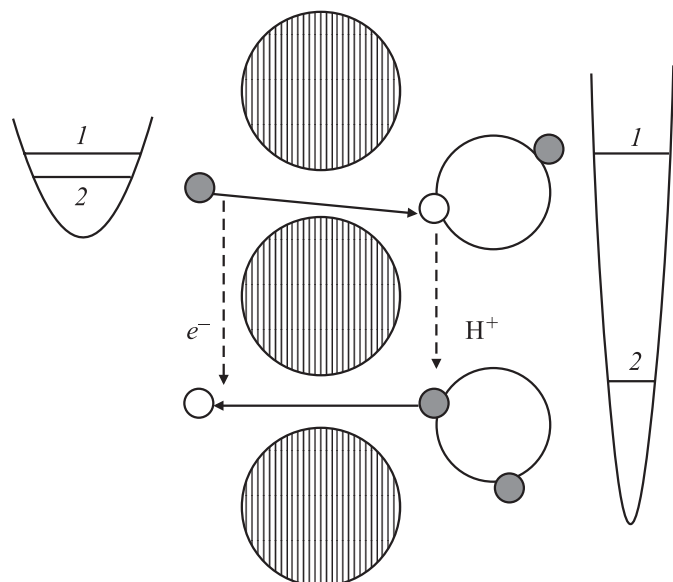


Рис. 2. Схематичное представление процесса обмена протонами, т.е. переноса заряда и массы, через гетерограницу $\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 0.02$, $n = 0.5, 1$); Маленькие круги: темные — протоны, светлые — протонные вакансии. Большие круги: заштрихованные — атомы Pd, светлые — ионы кислорода.

му „залечиванию“ возникающих нарушений структурных положений H_2O и OH^- в электролите и атомов водорода в Pd, а также равновесию поверхностных и объемных состояний этих частиц. Поэтому для оценки изотопного сдвига потенциала этого гетероперехода ($U^{\text{H}} - U^{\text{D}}$) достаточно рассмотреть изотопный сдвиг разности химических потенциалов водорода в объемных фазах PdH_x ($\mu_{\text{H}}(\text{PdH})$) и $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\mu_{\text{H}}(\text{OH})$), т.е.

$$zF(U^{\text{H}} - U^{\text{D}}) = \{\mu_{\text{H}}(\text{PdH}) - \mu_{\text{D}}(\text{PdD})\} - \{\mu_{\text{H}}(\text{OH}) - \mu_{\text{D}}(\text{OD})\}.$$

В табл. 2 представлены: изотопный сдвиг нулевых энергий отдельных типов колебаний по литературным данным [2,3,8] и их парциальные вклады в изотопный сдвиг потенциала гетероперехода, вычисленные для 400 К по модели гармонических осцилляторов. Основной квантовый вклад в изотопный сдвиг электродного потенциала гетероперехода

Таблица 2.

Тип колебания	H(Pd)	O–H	OH _{lib}	H–O–H изгиб
Для H, meV	68.5	470	87	205
Для D, meV	49	336	62	146
Кратность вырождения	3	1	2	1
Изотопный сдвиг U, 5 K, mV	8.3	66	11	28
Изотопный сдвиг U, 400 K, mV	2.7	55.5	4.2	18

$\text{PdH}_x|\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ дают колебания протона в электролите, причем вклад одной связи O–H (55 mV) составляет $\sim 50\%$ от экспериментальной величины сдвига (105 или 120 mV). Для иллюстрации на рис. 2 показаны уровни нулевой энергии для протона (1) и дейтрона (2) в обеих фазах с учетом разной кривизны в минимумах потенциальной энергии протонов в электроде и в электролите, однако их взаимное расположение не сказывается на алгебраической сумме изотопных сдвигов нулевых энергий в обеих фазах.

Автор благодарит Т.А. Перевалову за активную помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН П-03 „Квантовая макрофизика“.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. С. 309.
- [2] Snyder R.G., Kumamoto J., Ibers J.A. // J. Phys. Chem. 1960. V. 33. N 4. P. 1171–1178.
- [3] Hydrogen in metals II, Application-Oriented Properties / Ed. G. Alefeld and J. Völkl. Berlin, Heidelberg, NY: Springer Verlag, 1978.

- [4] *Байков Ю.М., Никулин Е.И., Егоров В.М.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 5. С. 71–77.
- [5] *Коровин Н.В.* Электрохимические генераторы. М.: Энергия, 1974. 208 с.
- [6] *Байков Ю.М.* // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. В. 6. С. 2266–2273.
- [7] *Elkin V.Sh.* // Solid State Ionics. 1990. V. 37. P. 139–147.
- [8] *Термические константы веществ* / Под ред. В.П. Глушко и др. В. 1–7. М.: Изд-во АН СССР. 1962–1974.