

Твердогидроксидные протонные проводники: суперионная проводимость, фазовые переходы, изотопный эффект, самоорганизующаяся микрогетерогенность

© Ю.М. Байков, В.М. Егоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: baikov.solid@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 8 апреля 2008 г.)

Новые члены семейства неорганических твердотельных протонных проводников синтезированы на основе KOH, NaOH и H₂O. Эквимольные эвтектики KOH/NaOH и KOH/KOH·H₂O и моногидрат KOH·H₂O в интервалах температур 360–458, 360–370 К и 320–420 К соответственно являются суперпротонными проводниками с проводимостями выше 1 мС/см и энергиями активации меньше 0,4 эВ. Для эвтектик характерны аномалии температурного хода проводимости и теплоемкости в области 360 ± 1 К. Изотопный эффект протонной проводимости для KOH·H₂O и высокотемпературной формы KOH/NaOH определен как 1,40 ± 0,15. Обсуждается роль самоорганизующейся микрогетерогенности твердых эвтектик KOH/NaOH и KOH/KOH·H₂O для существенного увеличения проводимости и изменения ее характера по сравнению с индивидуальными KOH и NaOH.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН П-02-03 „Влияние атомно-кристаллической и электронной структур на свойства конденсированных фаз“.

PACS: 64.70.kp, 66.10.Ed, 66.30.jp, 64.75.Yz, 65.40.-b, 64.70.Nd, 82.45.Un

1. Введение

1.1. Твердые протонные проводники: фундаментальные и прикладные аспекты. Термином „протонная проводимость“ обозначают явление переноса заряда в электрическом поле катионами водорода, т.е. протонами. Для процессов, протекающих при температурах выше 300 К, наиболее популярными являются разные варианты модели транспорта в электрическом поле и диффузии протонов, в основу которых положены перемещения протона как классической частицы [1]. Модель термоактивированных прыжков по сетке электроотрицательных ионов, чаще всего кислородных, была предложена еще два века назад и получила название Grotthuss-type mechanism [2]. Эта модель, как базовая, используется также при трактовке других физико-химических процессов и в сложных материалах (полимеры) и биологических объектах (фотосинтез в зеленых растениях) [3]. Тем не менее особенности структуры и химического состава заставляют существенно модифицировать базовые представления о механизме протонного переноса в конкретном материале и/или процессе, будь то диффузия, электроперенос или химическая реакция. Является ли такая „гетерогенность“ представлений отражением природного многообразия или проявлением недостатка фундаментальных знаний о процессах переноса протонов? Авторы статьи, будучи экспериментаторами, предпочитают обойти этот вопрос, надеясь тем не менее, что исследуемые ими неизвестные ранее члены известного семейства неорганических протонных проводников позволяют уменьшить число „белых пятен“ в физике и ионике водородсодержащих твердых тел.

Кроме фундаментального изучения протонной проводимости твердых материалов (как органических, так и неорганических), с 70-х годов прошлого века в связи с концепцией водородной энергетики сформировался прикладной аспект исследований твердых материалов с протонной проводимостью (протоников). Многообразие хорошо известных протонных проводников, однако, не гарантирует безусловно успешного продвижения в этом направлении из-за необходимой „стыковки“ электролитов с электродами, т.е. согласований условий существования высокой протонной проводимости электролита и высокой электрохимической активности электродов в отношении водородсодержащих материалов. Ориентировка фундаментальных исследований предусматривает для этого повышение эффективности процессов переноса протонов не только в электролите, но и через гетерограницы электрод–электролит. Идеальным решением представляется реализация протонного гетероперехода, т.е. обратимого обмена протонами между электролитом и электродом, причем напрямую, без участия промежуточных реагентов, например, катализаторов. Такой подход предусмотрен одним из направлений программы фундаментальных исследований Президиума РАН П 03-02, а именно „Кристаллические ионные материалы и гетероструктуры на их основе“.

1.2. Конкретная задача и обоснование выбора объектов. В качестве семейства кристаллических ионных материалов в рамках указанной выше программы были выбраны протонные проводники на основе гидроксидов щелочных металлов. В твердом состоянии индивидуальные гидроксиды щелочных металлов время от времени привлекали внимание исследователей фундаментального направления как достаточно простые

модельные объекты для изучения ориентационных фазовых переходов антисегнетоэлектрического типа (см., например, [4]), химического состояния водорода в связях O–H (например, [5]), механизма протонной проводимости [6–11]. Конкретная задача нашей работы состояла в поиске твердых протоников на основе смесей гидроксидов калия и натрия и воды в области 360–460 К. Сам по себе этот интервал температур является наиболее привлекательным для электрохимической энергетики, хотя фактически остается наименее продвинутым именно из-за отсутствия подходящих электролитов, способных работать в гетероструктурах в паре с гидрируемыми металлами типа Pd или Ti. Это условие является необходимым, хотя и недостаточным для образования на межфазной границе протонного гетероперехода [12–15]. Известны единичные попытки доказать существование протонного гетероперехода для гетероструктур высокотемпературный протоник перовскитной структуры–гидрируемый металл, конкретно $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ и V, Zr, Nb, LaNi_5 [16] или $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_3$ и Pd [17]. Однако технически приемлемая высокая проводимость этих протоников ($0.1\text{--}1\text{ мС/см}$) достигается лишь при температурах выше $T = 600\text{ К}$, при которых поддержание состояния раствора водорода в металлах на необходимом уровне (~ 0.1 атома H на атом металла) требует применения давлений значительно выше атмосферного, что в равной степени не удовлетворительно и для фундаментальных исследований, и для многих прикладных задач.

Определенный прорыв в направлении согласования температур компонент гетероструктур металл–протоник был достигнут в наших работах последнего времени, когда были найдены неизвестные ранее как твердые протоники смеси индивидуальных химических соединений KOH, NaOH и H_2O : два эвтектических состава KOH/NaOH ($T_{\text{melt}} = 448\text{ К}$) и KOH/KOH· H_2O ($T_{\text{melt}} = 372.5\text{ К}$), а также моногидрат KOH· H_2O ($T_{\text{melt}} = 419\text{ К}$) [12–14]. Эти составы соответствуют характерным точкам фазовых диаграмм систем KOH– H_2O [6,18] и NaOH–KOH [19]. Отправной точкой поиска послужили полученные ранее Байковым и др. данные о заметной скорости диффузии водорода ($D_{\text{H}} > 10^{-8}\text{ см}^2/\text{с}$) в твердом состоянии этих материалов. Используемый при этом метод изотопного обмена показал также, что твердые гидроксиды способны сами активировать молекулярный водород [20], что немаловажно для протонного гетероперехода. Детальное рассмотрение проводимости указанных материалов и является предметом настоящей работы.

2. Методика эксперимента

2.1. Приготовление гидроксидных электролитов и ячеек для измерений. В качестве исходных материалов для ионных проводников использовали коммерческие продукты фирмы Chemapol „гидроокись калия, чда“ и „гидроокись натрия, чда“, а также дважды дистиллированную воду.

Для замены протия на дейтерий в гидроксидах использовали изотопный обмен безводного KOH с D_2 при температуре 545 К и безводной эвтектики NaOH/KOH с D_2 при температуре 420 К по методике, тщательно отработанной в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [10,20,21]. После приготовления дейтерированных образцов гидроксидов содержание дейтерия в них составляло 92–97.5 at.%. Моногидрат KOH· D_2O получили смешением дейтерированного гидроксида с тяжелой водой. По нашим наблюдениям температура затвердевания у дейтериевых образцов была на $\sim 1.5\text{--}2\text{ К}$ выше, чем у протиевых.

Далее в тексте KOH· H_2O будет называться моногидратом, а эвтектики обозначаются следующими аббревиатурами: KOH/NaOH как EA (eutectics anhydrous) и KOH/KOH· H_2O как EW (eutectics water containing). При обсуждении изотопных эффектов по водороду к этим аббревиатурам будут добавляться символы H или D соответственно.

Для измерений удельной проводимости EA, EW и моногидрата были изготовлены специальные четырех-электродные ячейки в варианте, аналогичном подробно описанному в [10]. Используя сравнительно низкие температуры плавления, формировали столбчатый образец в тефлоновой трубке с внутренним диаметром 6 мм и длиной 40 мм, т.е. геометрический фактор ячеек составлял $\sim 0.1\text{ см}$. В качестве токовых электродов использовали палладиевую чернь и/или мелкодисперсное серебро. Потенциальные электроды в виде колец из серебра диаметром $\sim 3\text{ мм}$ и электрические выводы от них монтировали через стенки тефлоновой трубки до введения расплава. Сопrotивление образцов электролитов, сформированных таким образом, которое было в пределах от $50\ \Omega$ до $10\text{ к}\Omega$ измеряли, используя постоянный ток до 2 мА. Для обеспечения воспроизводимости результатов при изучении температурной зависимости выше фазовых переходов (см. далее) необходимо было сохранять образцы EA и EW в соответствующем интервале температур. Дело в том, что текстура этих образцов при переходе через $\sim 360\text{ К}$ явно изменялась. Для получения повторяющихся значений сопротивления после перехода через точку фазового перехода иногда был необходим отжиг до 100 h. Для поведения моногидрата, напротив, характерно отсутствие резких изменений величины проводимости в области 300–460 К. При измерениях проводимости образцы помещали в замкнутые объемы, в которых можно было регулировать давление и состав газа. С учетом необходимости измерения протонной проводимости таким способом после контрольных экспериментов был выбран водород (см. также [10]). Измерения удельной проводимости требовали достаточно точного знания геометрического фактора электролита и особой тщательности. Поэтому план измерений предусматривал определенный набор температурных точек (4–5 для каждого электролита), которые рассматривались как реперные. Для изучения температурного хода в более широких интервалах температур и вариаций физико-химических условий при определении чисел переноса

ионов и изотопного эффекта проводимости использовали модифицированные ячейки, особенности которых будут упомянуты при обсуждении результатов.

2.2. Измерение проводимости на постоянном токе. Фактически эти измерения сводятся к получению вольт-амперной характеристики (ВАХ) ячейки (гетероструктуры), составленной из токоподводов и интересующего нас электролита. Методика выделения вклада электролита в общую проводимость ячейки, способы разделения ионной и электронной составляющих, определение типа основных носителей заряда и т.п. достаточно подробно представлены в научно-технической литературе (см., например, [22]). Для определения удельной проводимости четырехэлектродным методом и установления ее омического характера использовали квазистатический вариант ВАХ, при котором изменения величины пропускаемого тока производили ступенчато с учетом времени, необходимого для релаксации тока и напряжения на электродах. В динамическом режиме ВАХ применяли для контроля установления стационарного состояния ячейки при изменении температуры. Последнее было особо необходимо при измерениях в области фазовых переходов в эвтектиках. На рис. 1 показана одна из динамических ВАХ при переходе ЕА из суперпротонной фазы (364.5 К) в область фазового перехода (361 К): здесь не только втрое изменяется проводимость, но и проявляется нелинейность. Для уяснения стабильности состояния моногидрата, над которым равновесное давление пара изменяется в интервале 300–420 К от 0.01 до 1 кПа, использовали полностью изоли-

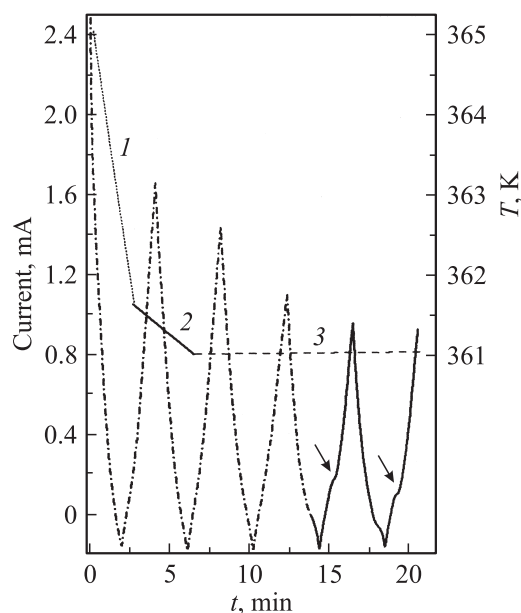


Рис. 1. Циклическая ВАХ. 20 мВ/с, $-0.1-2\text{ В}$, 364.5 К (суперпротонная фаза $\text{KOH}/\text{NaOH}(\text{EA})$). В момент $t = 0$ начато снижение температуры до точки фазового перехода (361 К). Участок 1 — температура в эвтектике падает; 2 — колебания $\pm 0.3\text{ К}$, ток уменьшается без изменения почти линейной ВАХ; 3 — область фазового перехода, ток стабилизируется, на ВАХ появляются особенности, указанные стрелками.

рованную от внешней среды гетероструктуру с двумя разными потенциал- и токообразующими электродами $\text{Ti}|\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}|\text{C}$. Она способна работать как аккумулятор (rechargeable battery) [15]. ВАХ гетероструктуры в этом случае определяется суммой поляризационных сопротивлений электродов, сопротивления электролита и известной омической нагрузки. Поэтому в электролит „аккумулятора“, т.е. в моногидрат, вводили два кольца из серебряной проволоки, которые служили потенциальными электродами для оценки сопротивления именно электролита. Так было установлено, что при изменении температуры на три градуса в области выше 400 К достаточно не более 10 min для установления равновесия.

2.3. Определение типа носителей заряда и чисел переноса протонов. Для определения типа носителей в высокотемпературной фазе ЕА и моногидрате использовали образцы в тефлоновых трубках. Концы трубок были соединены с двумя разными сосудами, в которых можно было независимо регулировать давление водорода. Вклад протонов в общую проводимость определяли числом переноса t_{H} , используя конкретизированное для протонов соотношение между экспериментальным и теоретическим значениями ЭДС такой ячейки по формуле Нернста $t_{\text{H}} = 2\Delta U / [\eta_i \ln(p_1/p_2)]$, где ΔU — разность потенциалов на измерительной ячейке, p_1 и p_2 — парциальные давления водорода на электродах, $\eta_i = k_B T$ — тепловой потенциал, k_B — постоянная Больцмана (см., например, [23]). В этой же работе показано, как можно выделить вклад других ионов и электронных носителей в общую проводимость.

2.4. Импедансная спектроскопия. В рамках исследований, представленных в настоящей работе, импедансные измерения имели практически вспомогательный характер для проверки корректности данных, полученных четырехэлектродным методом. Основное внимание здесь было уделено возможному вкладу гетерограниц в измеряемое сопротивление ячейки.

Импедансные измерения в принципе позволяют определить частотную зависимость ионной проводимости, но она не была установлена в пределах точности аппаратуры и корректности дизайна наших ячеек (гетероструктур) для подобных измерений во всем температурном интервале (250–450 К).

2.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). В опытах было установлено, что у обеих эвтектик ЕА и ЕW наблюдается резкое изменение температурного хода проводимости и практически при одной и той же температуре $\sim 360\text{ К}$, что для индивидуальных соединений обычно связывают с фазовыми переходами. В связи с этим были проведены измерения тепловых свойств всех трех электролитов методом ДСК в интервале от 300 К до точки их плавления. В качестве исходного материала использовали поликристаллические слитки, полученные медленным охлаждением соответствующих расплавов до комнатной температуры в серебряных тиглях в атмосфере азота. Из

этих слитков в сухой атмосфере выкалывались образцы для calorиметрических измерений массой ~ 20 mg. Ампулы были изготовлены из серебра. Тепловые свойства исследовали на calorиметре DSC-2 Perkin-Elmer в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне 10–1.25 K/min. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K), а шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира.

3. Результаты

3.1. Проводимость на постоянном токе. На рис. 2 в координатах $\lg \sigma - T^{-1}$ показаны результаты измерений проводимости в области 300–420 K трех исследуемых составов: моногидрата KOH·H₂O и двух эквимольных эвтектических смесей EW и EA. Здесь же представлены данные для NaOH и KOH, полученные ранее [8–10], а также данные для CsHSO₄ из [24–28]. Если для моногидрата (кривая 1), являющегося химическим соединением, характерно плавное изменение проводимости в ~ 50 раз (от 0.3 до 16 mS/cm), то для эвтектик (кривые 2 и 3) исследуемый интервал температур распадается на два в области выше и ниже 360 K.

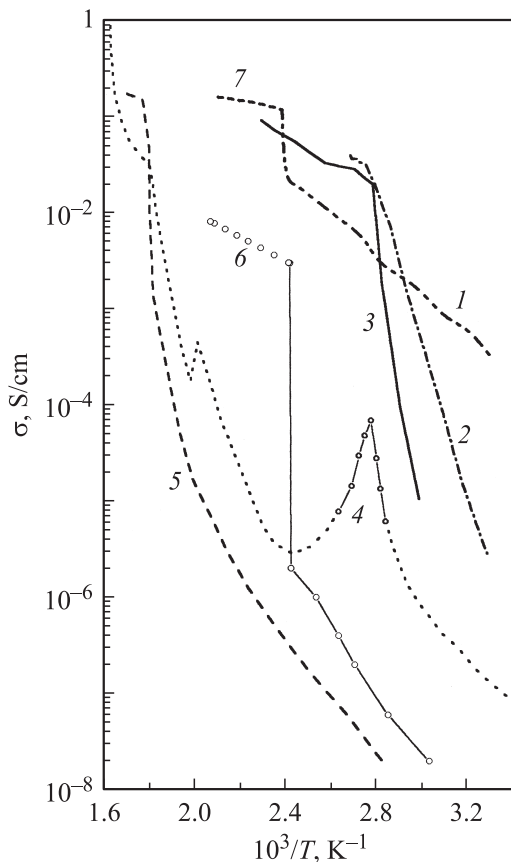


Рис. 2. Общий вид кривых проводимости–температура. 1 — KOH·H₂O (твердый), 2 — KOH/KOH·H₂O, 3 — KOH/NaOH, 4 — KOH [8], 5 — NaOH [8,10], 6 — CsHSO₄ [24–28], 7 — KOH·H₂O (расплав).

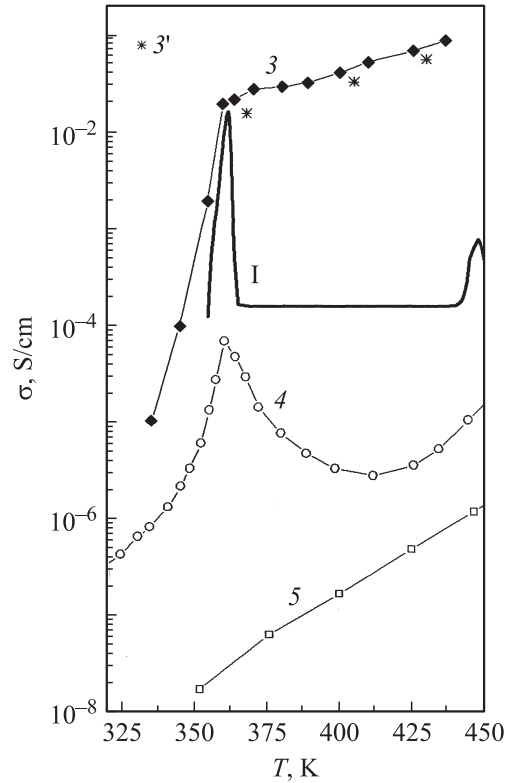


Рис. 3. Фрагмент рис. 2, иллюстрирующий существенно более высокую проводимость эвтектики NaOH/KOH (EA) (3) по сравнению с индивидуально взятыми KOH (4) и NaOH (5). Три отдельные точки (3') — данные для дейтерированных образцов. I — спектр ДСК EA. Избыточная теплоемкость вне масштаба.

Выше этой температуры проводимость эвтектик (от 15 до 80 mS/cm) больше таковой для моногидрата, а энергия активации не превышает 0.28 eV. Температурная зависимость проводимости твердого моногидрата во всем исследованном интервале температур соответствует энергии активации ~ 0.4 eV (кривая 1 переходит в кривую 7, соответствующую расплаву моногидрата). Таким образом, исследуемые нами электролиты можно отнести к семейству суперионных проводников, признаками которых с известной степенью условности являются проводимость выше 1 mS/cm и энергия активации < 0.4 eV [22]. В низкотемпературных фазах обеих эвтектик энергии активации проводимости, вычисленные как $\partial \ln(\sigma T) / \partial (T^{-1})$, равны 3 eV для EA и 1.6 eV для EW.

Измерения изотопного эффекта проводимости при замене протия на дейтерий проведены для моногидрата и для EA в суперионной фазе лишь при трех температурах, что отражено на рис. 3 и 4 отдельными точками. Основная задача в данном случае — измерение относительной разности сопротивлений протиевого и дейтерированного образцов. Главное затруднение связано не с электрическими измерениями, а с сохранением текстуры образцов и знанием геометрических размеров вообще.

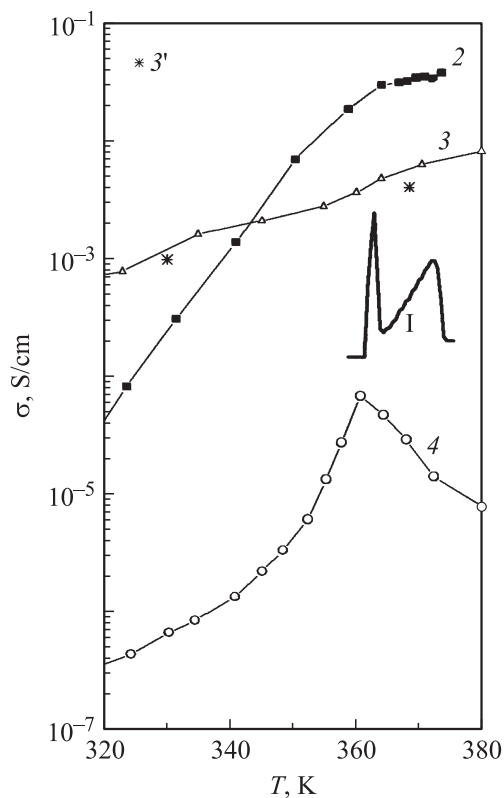


Рис. 4. Фрагмент рис. 2, иллюстрирующий существенно более высокую проводимость эвтектики $\text{KOH}/\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (EW) (2) выше 360 K по сравнению с индивидуально взятыми $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) и KOH (4). Две отдельные точки (3') — данные для дейтерированных образцов. 1 — спектр ДСК EW. Избыточная теплоемкость вне масштаба.

Для моногидрата дополнительную минимизацию возможной ошибки из-за различия геометрических размеров производили путем следующих процедур. Сначала H-образец формировали в ячейке A и D-образец в ячейке B, а потом — наоборот. Использовали жесткую фиксацию электродов между собой и относительно ячейки. Проводимость $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ оказалась выше таковой у $\text{KOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$ (98.2 at.% D) на $35 \pm 5\%$, если игнорировать некоторую разницу при температурах 368, 383 и 405 K (на рис. 4 последняя не показана). При измерениях изотопного эффекта проводимости EA минимизация возможной ошибки из-за различия геометрических размеров была более надежной. Замену против дейтерием и наоборот проводили в одном и том же образце методом изотопного обмена с молекулярным водородом (H_2 и D_2). Способ приготовления этих образцов EA практически не отличался от описанного в разделе 2, но после затвердевания тефлоновая трубка удалялась для увеличения поверхности контакта образец-газ и ускорения тем самым изотопного замещения. Такая методика позволяла в принципе измерять проводимость не только крайних по изотопному составу образцов, но и образцов с промежуточным содержанием дейтерия. В силу ряда технических проблем такие измерения

были сделаны для образцов с содержанием дейтерия 0.02, 2 ± 1 , 40 ± 5 , 66 ± 5 и 97.5 ± 2 at.% при температурах 368, 405 и 430 K. Указанный интервал отклонений изотопного состава учитывает различия изотопного состава электролита на каждой температурной точке при повторных измерениях после „возврата“ к данному изотопному составу. Отклонения от линейной зависимости проводимости EA от корня квадратного из средней массы водородного атома в наших экспериментах надежно не были установлены. Отношение $\sigma(\text{EAH})/\sigma(\text{EAD})$ определено как 1.5, 1.4 и 1.3 с точностью 5% для 368, 405 и 430 K соответственно.

Сложную, похожую на гистерезис температурную зависимость проводимости EA наблюдали для области 322–360 K, что зависело от предыстории измерительной ячейки с электролитом. Решающую роль играет скорость охлаждения от точки плавления до комнатной температуры или ниже (в опытах — не ниже 250 K). Физический смысл этого поведения требует специального рассмотрения, но сам факт учитывался при подготовке, хранении и измерении образцов.

3.2. Числа переноса протона. В исследуемых нами материалах основными носителями заряда оказались катионы водорода — протоны. Действительно, число переноса протонов в эвтектике EA при 395 K, определенное по методу ЭДС, оказалось близким к единице (1.0 ± 0.1). Для получения устойчивых показаний нужно было поддерживать на электроде давление водорода не менее 1 kPa. Поскольку технически в наших экспериментах можно было задавать не более 1 atm H_2 (100 kPa), отношение давлений (p_1/p_2) не превышало 100 и максимум ожидаемой ЭДС при 400 K составлял ≈ 80 mV. Из-за медленных электродных процессов на серебряных электродах и каких-то неизвестных побочных причин время установления разности потенциалов на ячейке составляло не менее 3 h, что вызывало ее колебания $\pm(10-15)$ mV.

Для надежной интерпретации результатов измерений чисел переноса протонов в EW и моногидрате методом ЭДС необходимо учесть неизбежное равновесное давление паров воды (50 и 170 Pa соответственно при 368 K) над этими материалами и образование тем самым смеси H_2 и H_2O в приэлектродном пространстве. Уменьшить роль этого фактора для моногидрата можно было, снижая температуру опыта до 330–340 K, когда равновесное давление паров воды ниже 50 Pa. В этом случае было получено $t_{\text{H}} = 0.9 \pm 0.2$. Большой разброс обусловлен медленным установлением равновесия из-за понижения проводимости. Для EW такой прием недопустим, не столько из-за снижения проводимости, сколько из-за перехода в другую фазу, так как интерес связан с фазой суперпротонной проводимости. Поэтому уменьшения эффекта от равновесного давления пара достигали повышением давления водорода на одном из электродов до 10 kPa. Ожидаемое значение ЭДС в 40 mV воспроизводилось с точностью ± 7 mV, т.е. $t_{\text{H}} = 1.00 \pm 0.15$. На основании этих результатов можно

утверждать, что протоны действительно являются основными носителями заряда в моногидрате и высокотемпературных фазах эвтектик.

3.3. Аномалии теплоемкости эвтектик и температуры фазовых переходов. На рис. 5 приведены эндо- и экзотермические пики кривых ДСК, полученные при нагревании и охлаждении образцов EW(1) и EA(2) в твердом состоянии. Не показаны на этом рисунке пики в области температур плавления для моногидрата и EA. Обычно подобные аномалии теплоемкости связывают с фазовыми переходами, а в нашем случае они явно совпадают с аномалиями проводимости этих же материалов. Наблюдаемый температурный гистерезис (несовпадение температур, соответствующих пикам при охлаждении (T_{\min}) и нагревании (T_{\max})) определяется как физикой фазового перехода, так и методикой измерений. Величина гистерезиса $\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$ зависит от скорости сканирования и массы образцов. Для образцов массой 10–20 mg при наиболее часто используемых в динамической калориметрии скоростях сканирования 5–10 K/min гистерезис, связанный с методикой измерения, может составлять 5–7 K и увели-

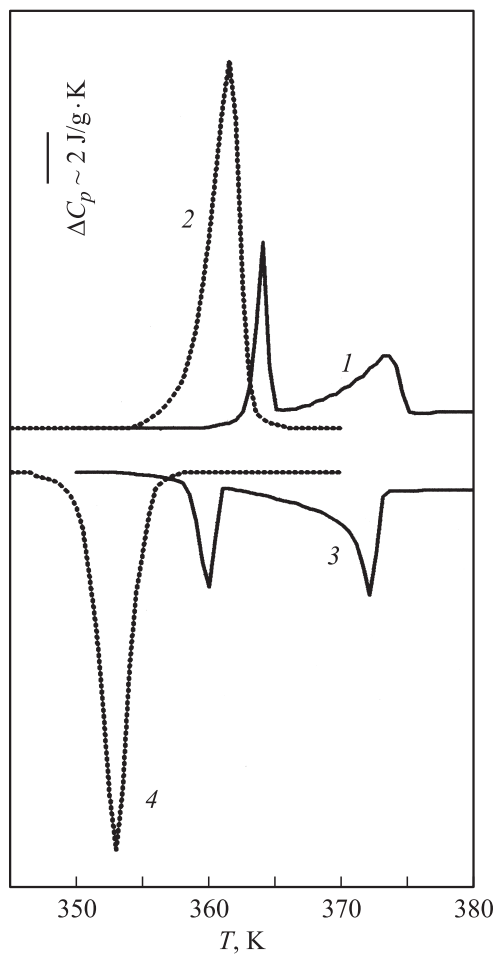


Рис. 5. Спектры ДСК KOH/KOH·H₂O (EW) (1,3) и KOH/NaOH(EA) (2,4). 1 и 3 — нагрев, 2 и 4 — охлаждение. Масштаб избыточной теплоемкости ΔC_p показан отрезком прямой.

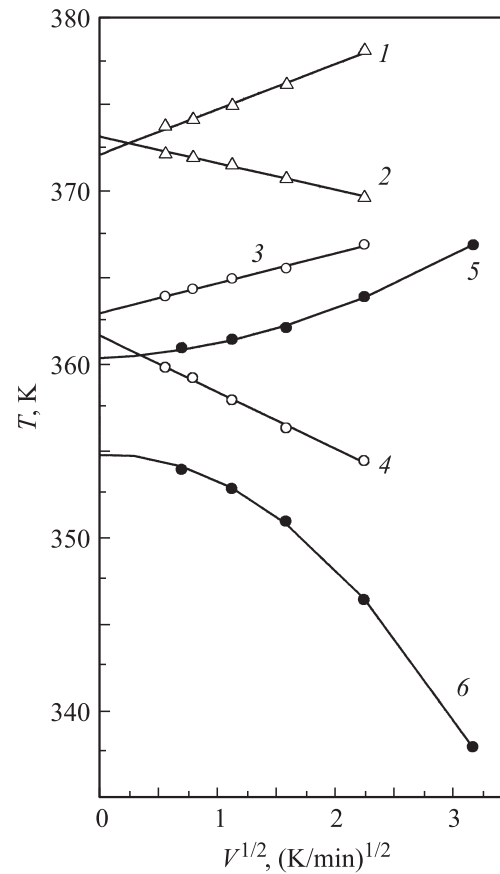


Рис. 6. Зависимость температур, соответствующих экстремумам пиков избыточной теплоемкости, от скорости сканирования V . KOH/KOH·H₂O(EW): 1, 2 — плавление, 3, 4 — фазовый переход; KOH/NaOH(EA): 5, 6 — фазовый переход. 1, 3, 5 — нагрев, 2, 4, 6 — охлаждение.

чиваться при росте скорости сканирования. Для устранения столь большой методической ошибки была использована процедура экстраполяции экспериментально наблюдаемого гистерезиса к нулевому значению скорости сканирования (v). Такие зависимости приведены на рис. 6 для обеих эвтектик в циклах нагревание–охлаждение, причем для EW показаны данные как для пика в области аномалии проводимости (1 и 2), так и вблизи плавления (3 и 4). Экстраполированные значения температур T_{\max} и T_{\min} представлены в таблице. Здесь же приведены вычисленные значения энтальпий и энтропий этих переходов и для сравнения литературные данные для индивидуальных гидроксидов и гидросульфата цезия.

4. Обсуждение результатов

Представленные выше результаты получены непосредственно в эксперименте, и их обсуждение имеет смысл в трех аспектах — это достоверность, сравнение с данными для аналогичных материалов, сопоставление с общепринятыми теоретическими представлениями о твердотельной протонной проводимости.

Сравнение основных характеристик протоников в суперпротонной области: проводимости, энергий активации в суперпротонных фазах, термодинамических характеристик фазовых переходов и изотопного эффекта

Протоники	σ , mS/cm	E_{act} eV	Характеристики фазовых превращений					Изотопный эффект проводимости	Литературная ссылка
			Плавление, К	Фазовый переход, К	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol·K	ΔT , К		
КОН/NaOH	20 (370 K)	0.28	448	354.8–360.4	2.35	6.7	5.5	1.5–1.3	Наст. раб.
КОН/КОН·H ₂ O	50 (370 K)	0.28	372.5	363–361.7	0.55	7.8	1.3	1.35 ± 0.10	То же
КОН·H ₂ O	8 (370 K)	0.45	419	—	—	—	—	—	» »
КОН	60 (588 K)	*	679	514, 538	~ 6	8	—	—	[8,11]
NaOH	100 (585 K)	*	592	514, 566	~ 8	12.7	—	1.1–1.2	[8,11]
CsHSO ₄	8 (480 K)	0.28	484	414	5.6	13.3	—	2.0–1.9	[1,28]

* Неаррениусовское поведение в суперпротонной фазе.

4.1. Суперпротонный характер проводимости. Термины „суперпротонная проводимость“ и „суперпротоники“ были предложены Барановым и др. [24] для семейства материалов (гидросульфаты, гидроарсенаты и др.) с фазовыми переходами из ферро- или антиферроэлектрической фазы в параэлектрическую с высокой протонной проводимостью. Вводя этот термин, авторы [24] помимо указания на конкретный тип высокоподвижного ионного носителя заряда выделили класс суперпротонных материалов с характерным типом разупорядочения, способствующим высокой ионной проводимости, а именно ориентации крупных протонсодержащих анионов в кристаллической решетке относительно друг друга с возможным размещением протона в водородной связи между ними. Химические соединения с OH⁻-ионами полностью подпадают под это определение, если величина и температурная зависимость их проводимости соответствуют условиям, принятым для супериоников [22]. Структурные и физико-химические свойства отдельно взятых КОН ($T_{\text{melt}} = 679$ K) и NaOH ($T_{\text{melt}} = 592$ K) изучены достаточно подробно; в частности, их проводимость в высокотемпературных фазах является протонной [8,10,11]. Так, например, протонная проводимость α -NaOH в интервале 570–587 K составляет 0.04–0.1 S/cm и обнаруживает заметный изотопный эффект при замене протия на дейтерий (10–20%), а коэффициент самодиффузии протонов в α -NaOH составляет $5 \cdot 10^{-7}$ cm²/s (576 K) [10], т.е. величину, близкую к таковой для жидких фаз.

Отметим различия в величинах проводимости КОН и NaOH и отсутствие таковых для коэффициентов самодиффузии водорода (протонов) в работах Байкова, Элькина, Шалковой [8–10] и публикации Kueuer et al. [11]. Величины проводимости КОН и NaOH в высокотемпературных фазах [11] не соответствуют понятию „суперпротонная“. По нашему мнению, это связано с методически неправильно выполненными измерениями проводимости в [11], что будет обсуждаться в следующей статье при рассмотрении процессов на гетерограницах.

Что касается исследованных нами электролитов (EA, EW и моногидрата), то вопрос об отнесении их к суперпротоникам кажется бесспорным с точки зрения макроскопических параметров ($\sigma > 1$ mS/cm, $E_{\text{act}} \leq 0.4$ eV).

Однако с точки зрения микроскопического механизма проводимости моногидрат КОН·H₂O и эвтектики следует рассмотреть отдельно. Если образцы моногидрата однофазные, хотя по текстуре поликристаллические, то эвтектики в твердом состоянии — гетерогенная смесь микрокристаллов двух химически различных соединений. При этом в области температур существования твердой эвтектики EA обе исходные компоненты являются электронными проводниками [8], а для эвтектики EW — одна из них. Эвтектики — „загадочные“ материалы, при образовании которых существенно модифицируются свойства исходных фаз [26]. В нашем случае это относится и к проводимости, и к теплоемкости эвтектик, что требует более аккуратного использования терминов „суперпротоник“ и „фазовый переход“ применительно к EA и EW.

4.2. Изотопный эффект протонной проводимости. Представленные в разделе 3 данные по изотопному эффекту проводимости моногидрата и EA, а также числа переноса протонов, близкие к единице, свидетельствуют о протонной проводимости, по крайней мере о ее основном вкладе для высокотемпературной фазы EA и для моногидрата в интервале 300–420 K.

Качественно изотопный эффект соответствует также представлениям о более высокой подвижности легкого изотопа, и с точки зрения классической механики он должен быть равен $(m_{\text{H}}/m_{\text{D}})^{1/2}$, т.е. ~ 1.4. Фактически в экспериментах с двумя разными электролитами получен результат, близкий к этому: в среднем 1.4 ± 0.1 . При этом в рамках точности, обеспечиваемой избранной методикой, получены два других важных результата: энергия активации не обнаруживает зависимости от изотопного состава, а величина проводимости для соединений промежуточного изотопного состава пропорциональна корню квадратному из средней массы водородного атома $(m_{\text{H}} + (m_{\text{D}} - m_{\text{H}})c_{\text{D}})^{1/2}$, где c_{D} — атомная доля дейтерия. Такое поведение протонов в качестве носителей заряда представляется как движение механически свободных частиц. Конечно, таковыми являются не все протоны кристаллической решетки, а их определенная, активированная часть. Собственно говоря, именно это и подразумевает суперионный характер проводимости.

Изотопный эффект проводимости EA и моногидрата заметно меньше, чем у суперпротоника CsHSO₄ [27,28], но выше, чем в суперпротонной фазе NaOH [10]. Обращают на себя внимание существенно бóльшие (по порядку величины) изотопные эффекты проводимости у нестехиометрических по водороду протонных проводников перовскитной структуры [29,30]. Анализ этой ситуации в 1996 г. провел Креуер [1]. С тех пор наши результаты, по-видимому, единственно новые для изотопных эффектов проводимости неорганических протоников.

4.3. Характер фазовых переходов и проявление микрогетерогенности. Гистерезис экстремумов избыточной теплоемкости, обнаруживаемый в спектрах ДСК, по общепринятым представлениям означает, что фазовый переход в обеих эвтектиках EA и EW является переходом первого рода. Его обычно связывают с изменением типа симметрии кристаллической решетки. Однако в нашем случае соотносить эти изменения с конкретными параметрами решеток отдельно взятых компонент не представилось возможным.

Важная дополнительная информация о физической природе и характеристиках фазового перехода была получена при анализе формы пиков избыточной теплоемкости образцов EA на основании термодинамической теории самосогласованного поля [31] применительно к Λ -образным размытым переходам первого рода. Возникновение размытого перехода означает, что изменение фазового состояния происходит не внезапно, а осуществляется в пределах некоторого температурного интервала. Изменения в фазовом состоянии заключаются, в частности, в образовании и последующем росте устойчивых зародышей новой фазы в матрице старой фазы, которые требуют изменения температуры на малую величину, необходимую для возникновения таких областей (элементарных объемов превращения ω). Согласно теории, размеры устойчивых зародышей ω можно определить из формы пиков избыточной теплоемкости $\Delta C_p(T)$, соответствующей переходам первого рода по соотношению $\Delta C_p = \Delta C_m \{ \text{ch}[B(T_0 - T)/2T_0] \}^{-2}$, полученному в работе [32], где T_0 — температура фазового перехода первого рода, ΔC_m — максимальное значение избыточной теплоемкости (при $T = T_0$), B — атермический параметр; при этом $B = \rho \omega q_0 / k_B T_0$, где ρ — плотность, q_0 — теплота превращения. Теоретически пик $\Delta C_p(T)$ симметричен относительно T_0 . Однако форма пиков на кривых ДСК для EA и EW оказалась заметно несимметричной, как это видно из рис. 5 и 7. Наиболее простое объяснение связано с существованием двух компонент с несколько различающимися тепловыми свойствами. Для эвтектик это можно считать естественным предположением [26]. Один из результатов подгонки показан на рис. 7. Параметры B_i , $T_{0,i}$ и $\Delta C_{m,i}$ ($i = 1, 2$) для каждой компоненты, полученные подгонкой, представлены в подписи к рис. 7. Исходя из средней плотности образцов EA $\sim 2 \text{ g/cm}^3$ и подгоночных параметров B_i , $q_{0,i}$, $T_{0,i}$ определили, что для пика 1 элементарный объем $\omega_1 \sim 60\text{--}80 \text{ nm}^3$, а для пика 2

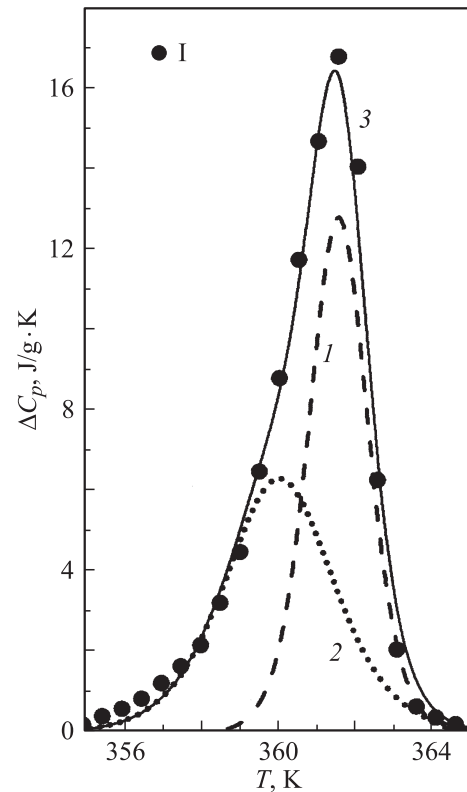


Рис. 7. Описание несимметричного пика избыточной теплоемкости KOH/NaOH(EA) (нагрев) с помощью суммы (3) двух пиков (1,2). I — эксперимент. Параметры подгонки: $B_1 = 400$, $T_{01} = 360 \text{ K}$, $C_{m1} = 6.5 \text{ J/g} \cdot \text{K}$; $B_2 = 800$, $T_{02} = 361.5 \text{ K}$, $C_{m2} = 14 \text{ J/g} \cdot \text{K}$.

$\omega_2 \sim 35\text{--}40 \text{ nm}^3$. Такое двукратное различие может быть обусловлено особенностями структуры исследованных материалов. Грубая оценка числа „молекул“ KOH или NaOH, участвующих в образовании зародыша новой фазы, показывает, что в элементарных объемах превращения в области перехода первого рода содержится от ~ 1000 до 2000 элементарных ячеек кристаллов, т.е. область превращения захватывает достаточно большой домен. Дальнейшая судьба этих доменов при понижении или повышении температуры требует других методов изучения. Тем не менее можно предполагать, что масштаб двухкомпонентности твердой эвтектики остается на микроуровне.

Пики в спектрах ДСК для эвтектики EW также несимметричны, но узкий интервал температур между фазовым переходом и плавлением существенно снижает количественную воспроизводимость данных, которые здесь не приводятся.

4.4. Роль микрогетерогенности в высокой проводимости эвтектик. Проводимость эвтектики EA в области $360\text{--}440 \text{ K}$, как это видно из рис. 2, выше проводимости хорошо известного и подробно описанного в научно-технической литературе гидросульфата CsHSO₄, рассматриваемого и как объект фундаментальных исследований, и как материал для среднетемпе-

ратурных топливных элементов [24,27,28]. Уже этот факт является поводом для подробного сравнения EA и CsHSO₄. Важны две особенности протонного проводника EA (KOH/NaOH). Во-первых, эвтектика EA в твердом состоянии является микро (нано?)-гетерогенной смесью двух кристаллических соединений в отличие от индивидуального химического соединения, каким является CsHSO₄. Последний вообще может быть получен в виде монокристаллов. Во-вторых, привлекает внимание не только сама по себе высокая ионная проводимость эвтектики EA (10–80 мС/см) в области 360–450 К, но и существенное отличие ее от низкой и в основном электронной проводимости (< 0.001 мС/см) отдельно взятых гидроксидов NaOH и KOH в той же области температур (рис. 1 и 2 и данные [8]). Учитывая общепринятые представления физической химии о характерной для эвтектических смесей в твердом состоянии микро- или наноразмерной гетерогенности [26] и интенсивно изучаемое сейчас повышение ионной проводимости композиционных материалов с электролитами путем создания искусственной микрогетерогенности [33], мы выдвинули гипотезу о роли микрогетерогенности в существенном повышении проводимости эвтектики EA по сравнению с исходными компонентами. 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 диэлектриков.

В том, что касается проявления двухкомпонентности эвтектики EA в других свойствах, обратим внимание на особенность ВАХ в области фазового перехода (рис. 1), показанную стрелками, которую, как и в [34], где изучали импедансные спектры ячеек с EA, можно объяснить разной кинетикой электродных процессов с участием различающихся компонент электролита. Подробно это будет рассмотрено в следующей публикации.

Эвтектика EW, т.е. эквимольная смесь безводного KOH и моногидрата, также показывает более высокую проводимость в интервале 360–373 К по сравнению с индивидуальными компонентами. Причем в отличие от EA здесь имеет место смесь ионного проводника — моногидрата — и электронного проводника в этой области температур KOH. Это более „классический“ вариант композиционного материала с высокой ионной проводимостью, как, например, CsHSO₄ + SiO₂ [35].

В приведенных выше рассуждениях имеется элемент предположительный, но не доказанный, относящийся к характеру проводимости индивидуальных гидроксидов как компонент эвтектик. Сохраняется ли характер электронной проводимости KOH и NaOH, присущий им вне эвтектической смеси? Или он модифицируется после образования эвтектики в области температур суперионной проводимости? Изучение изотопного обмена с участием EA и тем самым подвижности протонов приводит к выводу, что в отдельно взятых компонентах этой эвтектики, т.е. в KOH, и в NaOH, выше 360 К имеет

место достаточно высокая диффузионная подвижность протонов, хотя число переноса протонов существенно ниже такового для электронных носителей [9,21,36]. Поиск ответа на этот вопрос следует продолжить.

5. Заключение

В ходе поиска новых твердых протонных проводников для среднетемпературного интервала 400–600 К синтезированы неорганические материалы, различающиеся по химическому составу и фазовому состоянию. Эквимольные смеси KOH + KOH · H₂O ($T_{\text{melt}} = 372.5 \text{ K}$) и KOH + NaOH ($T_{\text{melt}} = 448 \text{ K}$) — эвтектики с соответствующими температурами плавления. Моногидрат KOH · H₂O — химическое соединение с температурой плавления 416 К. При изучении физико-химических свойств обеих эвтектик обнаружены аномалии температурного хода проводимости и теплоемкости практически при одной и той же температуре $360 \pm 1 \text{ K}$. Гистерезис спектров ДСК указывает на фазовые переходы первого рода. Высокотемпературные формы эвтектик в областях 360–370 и 360–458 К являются суперпротониками с проводимостями ~ 30 и $20\text{--}80 \text{ mS/cm}$ соответственно, с энергией активации $\sim 0.25 \text{ eV}$. Моногидрат KOH · H₂O в области 320–420 также обнаруживает протонную проводимость, но в 50–80 раз меньшую и с энергией активации $\sim 0.4 \text{ eV}$. Отношение проводимостей протонной и дейтериевой форм KOH · H₂O и высокотемпературной формы эвтектики KOH/NaOH равно 1.40 ± 0.15 , т.е. корню квадратному из отношения масс протия и дейтерия. По существующим представлениям это свидетельствует о прохождении протоном потенциального барьера в „свободном“ состоянии, что характерно для супериоников. По аналогии с эффектом повышения проводимости композитов ионик–диэлектрик выдвинута гипотеза о модификации проводимости индивидуальных KOH, NaOH и KOH · H₂O и по величине, и по характеру в результате самоорганизующейся микрогетерогенности, характерной для твердых эвтектик.

Авторы благодарны Т.А. Переваловой за активное участие в эксперименте, А.И. Баранову, Г.В. Лавровой, В.Г. Пономаревой и Н.Ф. Уварову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] K.D. Kreuer. Chem. Mater. **8**, 610 (1996).
- [2] C.J.D. van Grotthuss. Ann. Chim. **58**, 54 (1806).
- [3] Proton conductors: solids, membranes and gel-materials and devices / Ed. Ph. Colomban. Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [4] T.J. Bastow, M.M. Elcombe, C.J. Howard. Solid State Commun. **59**, 5, 257 (1986).
- [5] D.T. Amm, S.L. Segel. Thermochemica Acta **95**, 447 (1985).
- [6] P.M.S. Stephen, A.T. Howe. Solid State Ionics **1**, 461 (1980).
- [7] K.-H. Haas, U. Schindewolf. J. Solid State Chem. **54**, 342 (1985).

- [8] Ю.М. Байков. *Электрохимия* **28**, 10, 1410 (1982).
- [9] Б.Ш. Элькин, Е.К. Шалкова, Ю.М. Байков. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **23**, 67; 71 (1987).
- [10] B.Sh. El'kin. *Solid State Ionics* **37**, 139 (1990).
- [11] M. Spaeth, K.D. Kreuer, Th. Dippel, J. Maier. *Solid State Ionics* **97**, 291 (1997).
- [12] Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, В.М. Егоров. *Письма в ЖТФ* **32**, 5, 71 (2006).
- [13] Ю.М. Байков. *Письма в ЖТФ* **32**, 19, 58 (2006).
- [14] Yu.M. Baikov. *Solid State Ionics* **178**, 487 (2007).
- [15] Ю.М. Байков. *ЖТФ* **72**, 2, 134 (2008).
- [16] S. Horiike, A. Kunitatsu, K. Takahiro, S. Nagato, S. Yamaguchi. *J. Alloys & Comp.* **293–295**, 838 (1999).
- [17] Yu.M. Baikov. In: *Solid state electrochemistry. Proc. 26th Riso Int. Symp. on material science. Riso national laboratory, Roskilde, Denmark* (2005). P. 115.
- [18] W.M. Vogel, K.J. Routsis, V.J. Kehrler, D.A. Landsman, J.J. Tschinkel. *J. Chem. Eng. Data* **12**, 4, 465 (1967).
- [19] H.W. Otto, R.P. Seward. *J. Chem. Eng. Data* **9**, 4, 507 (1964).
- [20] Ю.М. Байков, Е.К. Шалкова. *Кинетика и катализ* **21**, 6, 1426 (1980).
- [21] Ю.М. Байков. *ЖЭТФ* **78**, 6, 2266 (1980).
- [22] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурун. *Ионика твердого тела*. Т. 1. Изд-во СПбГУ (2000).
- [23] T. Norby. *Adv. Ceram.* **23**, 107 (1987).
- [24] А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина. *Письма в ЖЭТФ* **36**, 459 (1982).
- [25] Yu.M. Baikov, E.K. Shalkova. *J. Solid State Chem.* **97**, 224 (1992).
- [26] В.С. Первов, И.Д. Михейкин, Е.В. Махонина, В.Д. Буцкий. *Успехи химии* **72**, 9, 852 (2003).
- [27] Н.Г. Хайновский, Ю.Т. Павлюхин, Э.Ф. Хайретдинов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук* **11**, 4, 99 (1985).
- [28] T. Norby, V. Friesel, B.-E. Melander. *Solid State Ionics* **77**, 105 (1995).
- [29] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb. *Solid State Ionics* **97**, 17 (1997).
- [30] T. Scherban, Yu.M. Baikov, E.K. Schalkova. *Solid State Ionics* **66**, 159 (1993).
- [31] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. *Физика размытых фазовых переходов*. Изд-во Ростов. гос. ун-та. Ростов (1983). 320 с.
- [32] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **43**, 10, 1832 (2001).
- [33] J. Maier. *Progr. Solid State Chem.* **23**, 171 (1995).
- [34] Ю.М. Байков. *Письма в ЖТФ* **34**, 12, 12 (2008).
- [35] V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Somonova. *Solid State Ionics* **118**, 317 (1999).
- [36] Ю.М. Байков, Б.С. Николаев, Т.А. Первалова, Е.К. Шалкова, Б.Ш. Элькин. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **24**, 4, 615 (1988).