

03

## Протонная проводимость и фазовый переход в моногидрате гидроксида калия

© Е.И. Никулин, Ю.М. Байков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: e.nikuln@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 декабря 2013 г.)

Ионная проводимость протонного проводника — моногидрата гидроксида калия — изучена в интервале 200–410 К. Установлено, что зависимость проводимости от температуры имеет аррениусовский вид с энтальпией активации  $\sim 0.4$  eV. Предэкспоненциальные множители для интервала выше и ниже комнатных температур различаются в  $\sim 2.5$  раза. В области 285–345 К аномальный температурный ход указывает на фазовый переход с  $T_c \sim 295$  К. Обсуждается механизм переноса протона.

### 1. Введение

Водородсодержащие твердые соединения (соли, кислоты и гидроксиды) более полувека привлекают внимание как потенциальные протон-проводящие материалы. Неорганические протонные проводники в последнее время испытывают сильную конкуренцию со стороны полимерных материалов в прикладном аспекте, но не с точки зрения фундаментальных исследований процессов переноса заряда и массы. Протонные проводники в этом смысле уникальны, поскольку занимают промежуточное положение между „обычными“ электронными и ионными проводниками. Опуская исторический аспект, обратим внимание на то, что гидроксиды металлов (в том числе щелочных) стали интенсивно исследоваться в последние десять лет (см. обзор в [1]). Оказалось, что производные от индивидуальных соединений в виде твердых эвтектик и кристаллогидратов обладают высокой протонной проводимостью при температурах ниже 370 К (и даже ниже комнатных). Кроме того, они электрохимически активны в сборках с более дешевыми неблагородными металлами. Объект исследования в этой статье моногидрат КОН является одним из нескольких гидратных соединений в системе  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Фазовая диаграмма этой системы подробно изучена давно. Однако приведенные в [1–3] данные об ионной проводимости  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  являются единственными.

Представляет интерес продолжить исследование этого протонного проводника в области температур ниже комнатных.

### 2. Эксперимент

Электрические измерения проводились по обычной четырехточечной схеме, где в качестве электродов использовались Pt-контакты. Моногидрат находился в тефлоновой трубке с внутренним диаметром 10 mm и длиной 5 cm.

При изготовлении образцов из расплава ( $T_{\text{melt}} = 416$  К) строго контролировался состав жидкой фазы и учитывались возможные потери воды в виде пара, равновесное давление которого составляет  $\sim 0.6$  Pa при 420 К. Приготовление образцов путем заполнения тефлоновых трубок производилось в атмосфере азота с соответствующим давлением паров воды. Существенной проблемой является отсутствие литературных данных о линии солидуса в твердом моногидрате при температурах ниже комнатной (вплоть до 200 К). Особенно это относится к дейтерированным соединениям. В связи с этим нами не осуществлялись измерения изотопного эффекта проводимости ниже комнатных температур, которые были выполнены в [1–3] для температур выше комнатных.

При низкотемпературных измерениях образцы находились в дюаре, помещенном в сосуд с жидким азотом. Температура образцов очень медленно (со скоростью 10–12 К/ч) понижалась от комнатной до 200 К. Температура измерялась термопарой медь–константан.

При измерениях в области 297–330 К поддержание теплового режима осуществлялось водяным термостатом с точностью  $\pm 0.01$  К. Каждая температурная точка выдерживалась не менее трех часов с контролем колебаний температуры термометром Бэсмана.

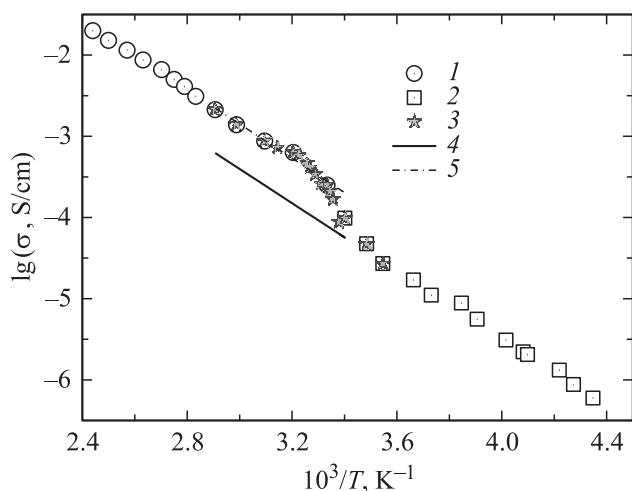
Температурный ход проводимости в области температур  $200 < T < 295$  К описывается формулой

$$\sigma T = 6.22 \cdot 10^5 \exp(-0.39/kT),$$

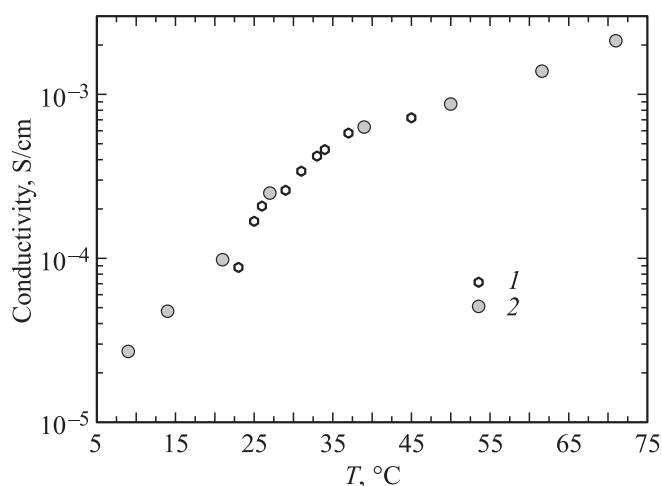
в то время как измеренная ранее проводимость выше комнатной температуры в интервале  $340 < T < 410$  К описывается формулой

$$\sigma T = 3.02 \cdot 10^6 \exp(-0.41/kT).$$

Обе эти зависимости представлены на рис. 1 вместе с данными специального опыта в области комнатных температур, где кривая оказалась более крутой. При измерениях без тщательного поддержания температуры наблюдался сильный разброс данных далеко за пределы ошибок измерений. Данные специального опыта приведены на рис. 2.



**Рис. 1.** Ионная проводимость моногидрата KOH в интервале 220–410 К. 1 — по данным работ [1–3] для 300–410 К, 2 — измерения ниже комнатной температуры (220–300 К), 3 — специальные измерения в области аномального температурного хода 296–325 К, 4, 5 — части кривых, полученных с помощью линейной интерполяции 2 и 1.



**Рис. 2.** Детали аномального температурного хода проводимости моногидрата KOH в интервале 296–325 К. 1 — специальные измерения с шагом температуры 1–3 К при времени стабилизации каждой температурной точки не менее 3 ч, 2 — часть данных, приведенных на рис. 1 кривыми 1 и 2.

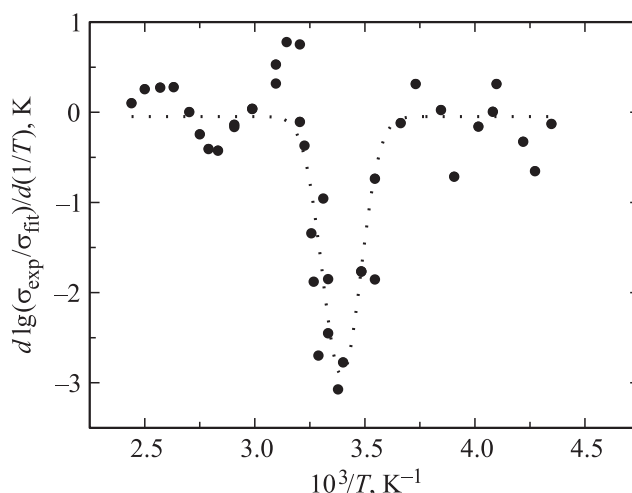
Были проведены эксперименты по измерению эффекта Холла при комнатной температуре. Как и следовало ожидать для ионных проводников, гальваномагнитный эффект оказался лишь несколько выше фона. Поэтому пока можно провести только предварительную оценку величины постоянной Холла:  $R = 4 \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{C}$ , что соответствует концентрации носителей  $n = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

### 3. Обсуждение

При определении типа и/или знака носителей заряда авторы исходили из ранее полученных данных [1–3]

о механизме протонной проводимости гидроксидных соединений, включая моногидрат. Аргументами в пользу такого вывода служили общепринятые исследования: ЭДС соответствующей ячейки, изотопный эффект (H/D) проводимости моногидрата для области температур 410–320 К. Кроме того, было установлено, что диффузионная подвижность водородных частиц в моногидрате, полученная методом изотопного обмена, достаточно близка к вычисленной исходя из проводимости с учетом соотношения Нернста–Эйнштейна. Детальное обсуждение этого аспекта будет представлено в следующей работе.

Обсудим аномальный температурный ход проводимости в области 285–345 К. „Нормальный“ температурный ход проводимости характеризуется фактически одинаковой энтальпией активации 0.4 eV выше и ниже указанного интервала. С точки зрения классической теории ионной проводимости это можно трактовать как различие энтропий активации обеих фаз. Учитывая равенство энтальпий активации, можно предположить, что имеет место различие исходных состояний протона, обусловленное разной конфигурацией (упорядочением) водородных связей в решетке моногидрата. В таком случае экспериментальное значение разности энтальпий активации  $\Delta(\Delta S) = (1.16 \pm 0.4) \cdot 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$  есть разница конфигурационных энтропий. В первом приближении эта величина соответствует отношению вероятностей расположения протона в двух состояниях  $W_h/W_L = \exp((\Delta S)) = 10.2$ . Такое соотношение можно получить в предположении, что в менее упорядоченной — высокотемпературной ( $h$ ) — фазе протоны произвольно двигаются по всем шести орбиталиям кислородных ионов ( $W_h = 60 = 6!/(2!4!)$ ), а в упорядоченной — низкотемпературной ( $L$ ) фазе — они двигаются лишь по пяти орбиталиям ( $W_L = 10 = 5!/(2!3!)$ ). Одна из орбиталей жестко зафиксирована вследствие взаимодействия



**Рис. 3.** Температурная зависимость проводимости моногидрата KOH, представленная как производная по температуре от отношения данных, полученных экспериментально и вычисленных методом линейной интерполяции (см. пояснения в тексте). Пунктир — гауссиан.

с ионом  $K^+$  или сильной водородной связи. С учетом заметной ошибки в определении предэкспоненциального фактора ( $14.92 \pm 0.31$  и  $13.34 \pm 0.50$ ) точная количественная оценка  $\Delta S$  затруднена и приводится здесь как один из возможных вариантов.

С учетом представлений о роли фактора упорядочения рассмотрим ход проводимости в области аномального поведения. Для того чтобы более четко выявить изменения конфигурационного энтропийного фактора, „заключенного“ в множителе перед экспонентой, необходимо было выделить сильную температурную зависимость проводимости. Для этого были вычислены отклонения экспериментальных значений  $\sigma_{\text{exp}}$  от полученных методом линейной интерполяции ( $\sigma_{\text{fit}}$ ). Результат представлен на рис. 3 в координатах  $\lg(\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{fit}}) - 10^3/T$ . Аномалия хорошо описывается кривой Гаусса с максимумом в области  $300 \pm 1$  К.

#### 4. Заключение

Впервые измерена ионная проводимость твердого  $KOH \cdot H_2O$  в интервале температур 200–410 К. Энтальпия проводимости во всем интервале составляет 0.4 eV. Фазовый переход в области 285–345 К обусловлен изменением упорядоченности протонов, являющихся носителями заряда в проводимости. Об этом свидетельствует разница энтропий переноса выше и ниже фазового перехода.

#### Список литературы

- [1] Ю.М. Байков, В.М. Егоров. ФТТ **51**, 1, 33 (2009).
- [2] Yu.M. Baikov. Solid State Ionics **181**, 545 (2010).
- [3] Yu.M. Baikov. Solid State Ionics **208**, 17 (2012).