

## Новые ионные гетероструктуры „Неорганический протонный проводник—гидрируемый металл“

© Ю.М. Байков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: baikov.solid@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 30 июля 2007 г.)

Гетероструктуры „гидрируемый металл—протонный проводник“ особо интересны и для фундаментальных исследований и прикладных разработок в связи с формированием в них протонных гетеропереходов типа „PdH<sub>x</sub>|KOH.nH<sub>2</sub>O“. В продолжение этих исследований проведены синтез и изучение оригинальных гетероструктур „Pd|(NaOH+KOH)|Pd“, „Pd|CsHSO<sub>4</sub>|Pd“, „Ti|KOH.nH<sub>2</sub>O|C“, „Ti|KOH.nH<sub>2</sub>O|Ti“ (все в области 320–430 К). После электрохимической активации и в зависимости от физико-химических условий между электродами гетероструктур возникает устойчивая разность потенциалов величиной от 0.8 до 1.4 В, часть которой (для электродов из Pd ~ 0.8, из Ti — 0.1–0.2 В) обусловлена протонными гетеропереходами, кинетическая обратимость которых установлена.

PACS: 82.45.-h, 82.60.-s, 92.30.Hk, 82.47.Cb

Гетероструктуры (ГС) „металл—ионик—металл“ нередко проявляют электрохимическую активность, обусловленную химическими превращениями, сопровождающимися переносом и в объеме ионика, и через гетерограницы не только заряда, но и массы (ионов, атомов). Именно поэтому подобные гетероструктуры называют ионными. Для функционирования многих технически важных ионных ГС обязательный контакт двухфазной границы электрод—электролит с компонентами, не входящими в состав гетероструктуры (газ, жидкость), создает проблему „трехфазной границы“, решаемую в настоящее время технологически.

Альтернативный подход состоит в создании ионных ГС с ионными гетеропереходами, т.е. с такими гетероконтактами, где обмен ион⇌ион между электродом и электролитом осуществляется непосредственно, т.е. без участия третьей фазы. Наиболее ярким примером этому являются литий-ионные гетеропереходы. Это — основной компонент малогабаритных литиевых аккумуляторов, эффективность и широкое распространение которых создает стимул для поиска и изучения перспективных электрохимических систем с ионными гетеропереходами различного химического состава. Так, формирование ионного гетероперехода и понимание процессов, происходящих с его участием, являются ключевыми моментами при разработке систем, где носителями заряда и массы являются протоны. Это единственные ионы без электронной оболочки, и как носители заряда фемтометрового размера они больше похожи на электроны, чем на ионы. Поэтому протонные гетеропереходы привлекательны не только для прикладных, но и для фундаментальных исследований. Принципиальная возможность функционирования протонного гетероперехода в ГС с неорганическими протонными проводниками (далее: протониками) была показана в [1–5].

В работах [4,5] доказано существование протонного гетероперехода в гетероструктурах

„PdH<sub>x</sub>|KOH.nH<sub>2</sub>O|M“ ( $M = \text{Pd}$  или  $\text{C}$ ,  $n = 0.5$  и  $1$ ), оригинальность которых обусловлена использованием в качестве электролитов твердых гидроксидов.

В продолжение работ [3–5] были синтезированы четыре новые по составу гетероструктуры: „Pd|(NaOH+KOH)|Pd“, „Pd|CsHSO<sub>4</sub>|Pd“, „Ti|KOH.nH<sub>2</sub>O|C“, „Ti|KOH.nH<sub>2</sub>O|Ti“. В отличие от [3–5] в качестве гидрируемых электродов был использован не только палладий, но титан, образующий устойчивый гидрид TiH<sub>2</sub>, а в качестве электролитов два протоника — эвтектическая эквимольная смесь NaOH+KOH и гидросульфат цезия CsHSO<sub>4</sub>. Протоники и электроды в синтезированных ГС — это хорошо известные материалы, но их комбинации являются оригинальными. Химический состав гидроксидных твердых протоников отвечает характерным точкам фазовых диаграмм: моногидрат KOH.nH<sub>2</sub>O ( $T_{\text{melt}} \approx 419$  К) и эвтектика безводных NaOH и KOH ( $T_{\text{melt}} \approx 458$  К). А.И. Баранов (Институт кристаллографии РАН) предоставил CsHSO<sub>4</sub>, синтез и свойства которого, включая суперпротонную проводимость выше 419 К, давно изучаются [6]. Методика приготовления ГС с гидроксидными протониками аналогична [3–5]. Из-за разложения CsHSO<sub>4</sub> выше 480 К методика приготовления ГС на его основе была иной. Pd-электроды и гидросульфат спрессовывались и отжигались при 420–440 К до получения механически прочной гетероструктуры, что оказалось достаточным для исследований потенциала гетерограниц. Процедура спекания без плавления электролита была проделана и с безводной гидроксидной эвтектикой. Сравнение ГС „Pd|(NaOH+KOH)|Pd“ со спеченным и с плавленным электролитами не выявило принципиальных различий при измерениях потенциалов на этих ГС. Ячейки со спеченными электролитами оказались полезными в экспериментах по оценке изотопного сдвига потенциала ГС при замене протия на дейтерий, ранее обнаруженного для „PdH<sub>x</sub>|KOH.nH<sub>2</sub>O|M“ [4,5].

Электродвижущая сила  $E$  гетероструктур „(-) $M_1$ |электролит| $M_2$ (+)“, потенциал  $U(M_1)$  на границе „ $M_1$ |электролит“ относительно референсного электрода  $R$ , область исследованных температур

Позиция	Электрод $R/M_1$	Электролит	Электрод $M_2$	$-U(M_1)$ , mV	$-E$ , mV	$T$ , К	Интервал температур, К
1	Pd/PdH <sub>x</sub>	KOH.0.5H <sub>2</sub> O	PdO/Pd	700	1200	368	360–373
2	Pd/PdH <sub>x</sub>	KOH.H <sub>2</sub> O	PdO/Pd	800	1200	368	300–420
3	Pd/PdH <sub>x</sub>	KOH.H <sub>2</sub> O	C	800	1100	368	300–415
4	Pd/PdD <sub>x</sub>	KOD.D <sub>2</sub> O(95%D)	C	920	1220	368	
5	Pd/PdH <sub>x</sub>	NaOH+KOH	PdO/Pd	900	1050	408	360–450
6	Pd/PdD <sub>x</sub>	NaOD+KOD(60%D)	PdO/Pd	960	1100	408	
7	Pd/PdH <sub>x</sub>	CsHSO <sub>4</sub>	Pd	760	800	438	420–450
8	Pd/PdD <sub>x</sub>	CsHSO <sub>4</sub>	Pd	785	820	438	
9	Ti/Ti(-)	KOH.H <sub>2</sub> O	C	~ 130	1365	363	340–400
10	Ti/Ti(-)	KOD.D <sub>2</sub> O(60%)	C	~ 170	1390	363	363
11	Ti/Ti(-)	KOH.H <sub>2</sub> O	Ti	~ 30	-400	363	340–400

Изотопное замещение в электролите проводилось путем контакта молекулярного дейтерия с гетероструктурами в специально созданной системе, которая позволяла наблюдать изменения потенциалов электродов одновременно с изотопным обменом. Палладиевые электроды изготавливались из фольги с содержанием 99.999% Pd. Титановые электроды — проволочные и плоские — содержали не менее 99.99% Ti. В качестве угольных электродов использовались графитовые стержни для спектрального анализа.

Электрохимическая активация синтезированных ГС, аналогичная зарядке–разрядке аккумулятора, имела двойную цель: активировать границу „гидрируемый металл–протоник“ и создать водородсодержащий электрод. Для ГС с палладиевыми электродами независимо от протоника стадия активации аналогична описанной в предыдущих статьях [3–5]. Для титановых электродов особое внимание было уделено предварительной обработке, подобной описанной в [7] и учитывающей наличие пленки TiO<sub>2</sub> и ее взаимодействие с расплавом щелочи. Возникающая устойчивая разность потенциалов на электродах активированных ГС и их способность работать в режиме перезаряжаемой батареи позволяют говорить о формировании электрохимических ячеек.

Электродвижущие силы (ЭДС,  $E$ ) этих ячеек при конкретных температурах представлены в таблице. Здесь же показан весь исследованный интервал температур, ограниченный сверху плавлением протоника, а снизу фазовыми переходами в низкопроводящую фазу. (Позиции 1–4 таблицы — данные из [3–5]). Воспроизводимость значений ЭДС ячеек одного состава была в пределах  $\pm 15$  mV. Изотопный сдвиг, определяемый на одной и той же ячейке воспроизводился лучше, чем  $\pm 10$  mV. В таблице приведены значения потенциалов ( $U(M_1)$ ) одной из гетерограниц, измеряемых относительно третьих электродов того же состава (Pd или Ti). Основное внимание в эксперименте, и соответственно в таблице уделено той гетерогранице, где формируется контакт протоника и водородсодержащей фазы типа PdH<sub>x</sub> или TiH<sub>x</sub>, что является необходимым, хотя и недостаточным условием образования протонного гетероперехода.

Две ГС с Pd-электродами (позиции 5–8 в таблице) после активации (зарядки) показали ЭДС, большая часть которой была обусловлена разностью потенциалов на границе „протоник–отрицательный электрод“, что видно из сравнения модулей  $U(M_1)$  и  $E$ . Измерение сопротивления электродов в ходе зарядки позволило убедиться, что действительно образуется фаза PdH<sub>x</sub> ( $x < 0.2$  в большинстве экспериментов). Этот результат аналогичен описанному в [2–5]. Специальная ячейка с мембраной из Pd та же, что и в [4,5], позволила установить кинетическую обратимость переноса протонов через гетерограницу PdH<sub>x</sub>|(NaOH+KOH), т.е. эффект протонного гетероперехода. Такой же результат был получен и для пары Pd|CsHSO<sub>4</sub>, но для этого потребовалась модификация ячейки, которая будет описана детально в другой статье.

Поведение второго электрода, где предположительно образуется пленка PdO, характеризовалось заметной неустойчивостью. Приведенные в таблице значения ЭДС (1050 mV — для позиции 5 и 800 — для 7) наблюдаются через ~ 30 min после окончания зарядки в течение не более 3–5 h с медленным падением (по модулю) на 5–10%. В последующие 24 h значения  $E$  снижаются (по модулю) практически до величин  $|U(M_1)|$ . В то же время потенциал гетероперехода  $U(M_1)$  сохранялся в течение 100 и более часов независимо от вариаций температуры и условий хранения. Именно это обстоятельство позволяло изучать изотопный сдвиг  $U(M_1)$  путем частичной замены протия на дейтерий. В гидроксидной ячейке (NaOH+KOH) удалось изменить изотопный состав электролита до ~ 60 at.% D и наблюдать увеличение модуля потенциала на  $60 \pm 10$  mV. В ячейке с CsHSO<sub>4</sub> изотопный обмен газа с электролитом при 440–450 K не наблюдался. Однако отмечено повышение модуля потенциала  $U(M_1)$  на  $25 \pm 10$  mV, что, по нашему мнению, обусловлено изотопным обменом  $D_2 \rightleftharpoons PdH_x$ , т.е. „внешнего“ газа с электродом. Изотопный сдвиг свидетельствует в пользу потенциалообразующей роли протонов в гетеропереходах PdH<sub>x</sub>–протоник в равновесном состоянии, что подробно рассмотрено в [4,5].

Поведение и свойства активированных ГС (ячеек) с титановыми электродами оказались качественно иными, чем таковые у ячеек с палладиевыми электродами. В частности, из таблицы видно, что различны знаки ЭДС ячеек с двумя Ti электродами и двумя Pd электродами (позиции 11 и 2 соответственно). Естественно предположить, что это отличие, как и другие, связано с различием электронных свойств металлов и термодинамических свойств их гидридов и оксидов, образующих электроды ячейки при зарядке–разрядке. Анодноокисляющийся при зарядке Ti электрод затруднял проведение главного направления электрохимических экспериментов — поиска протонного гетероперехода в паре „титан–протоник“. Поэтому этот электрод был заменен графитовым (позиции 9 и 10). Заметим, что в [4,5] то же было сделано с соответствующим Pd-электродом (позиция 3) именно для повышения устойчивости и большей воспроизводимости измерений потенциалов. Для ячейки „Ti|протоник|С“ ЭДС ( $EMF$ ) и ее изотопный сдвиг хотя и отличаются от таковых у ячейки „Pd|протоник|С“, но лишь количественно:  $|EMF|(Ti) > |EMF|(Pd)$ ;  $|U(Ti)| < |U(Pd)|$ ;  $|U(Ti|KOD.D_2O) - U(Ti|KOH.H_2O)| < |U(Pd|KOD.D_2O) - U(Pd|KOH.H_2O)|$ . Эти данные требуют тщательного термодинамического анализа, но заметный изотопный сдвиг, к тому же с учетом меньшей степени замены протия дейтерием, качественно свидетельствует в пользу вклада протонов в потенциалобразующий процесс. Для проверки кинетической обратимости электродов в ячейке „Ti . . С“ после зарядки ячейка с ЭДС  $\sim 1.35$  V разрядилась через внешнюю нагрузку и наблюдалась устойчивая работа в режиме 0.77 V, 350  $\mu$ A, 385 K, 120 h, плотность тока на Ti электроде 10 mA/cm<sup>2</sup>, на графитовом — в  $\sim 5$  раз меньше. Эти показатели заметно лучше, чем у ячеек „Pd . . С“, особенно по длительности и устойчивости работы, хотя по числу циклов зарядка–разрядка, доходивших до 20, эти системы одинаковы.

В заключение отметим, что изучаемый ряд гетероструктур „гидрируемый металл–протоник–второй электрод“, сформированных из Pd, Ti и графита, как электродов и протоников KOH.lH<sub>2</sub>O, KOH+NaOH, CsHSO<sub>4</sub>, оригинален по химическому составу и по формируемому на границе „гидрируемый металл–протоник“ протонным гетеропереходом. Впервые синтезирована гетероструктура „(-)Ti|KOH.H<sub>2</sub>O|C(+)", которая в результате электрохимической активации приобретает устойчивую ЭДС  $\approx 1.35$  V и способность работать в режиме перезаряжаемой батареи в области температур 360–390 K. Эти, как и планируемые для изучения в дальнейшем, гетероструктуры являются удобной моделью как для фундаментальных исследований гетерофазного переноса протонов и сравнения его с таковым для электронов, так и поиска перспективных электрохимических систем.

Автор благодарен Е.Н. Никулину и В.М. Егорову за обсуждение методических вопросов, А.И. Баранову и В.Г. Пономаревой — за обсуждение результатов изучения ячеек с CsHSO<sub>4</sub>, Т.А. Переваловой — за постоянное участие в проведении эксперимента.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН П-03-02 „Влияние атомно-кристаллической и электронной структур на свойства конденсированных фаз“.

## Список литературы

- [1] Horiike S., Kunimatsu A., Takahiro K. // J. Alloys & Comp. 1999. Vol. 295. P. 838.
- [2] Baikov Yu.M. // Solid State Electrochemistry. Proc. 26<sup>th</sup> Riso Int. Symp. on Mat. Sci. Risoe National Laboratory, Roskilde, Denmark, 2005. P. 115.
- [3] Байков Ю.М. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 12. С. 82.
- [4] Байков Ю.М., Никулин Е.И., Егоров В.М. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 5. С. 71.
- [5] Baikov Yu.M. // Solid State Ionics. 2007. Vol. 178. P. 487.
- [6] Якушкин Е.Д., Баранов А.И., Гребнев В.В. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 7. С. 1290.
- [7] Magdy A.M., Pongkao D., Yoshimura M. // J. Solid State Electrochemistry. 2002. Vol. 6. P. 341.