

УДК: 541.135.5

Влияние природы ионной соли на транспортные свойства протонных композиционных электролитов для топливных элементов

Г. В. ЛАВРОВА, В. Г. ПОНОМАРЕВА

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)*

(Поступила 16.10.2001; после доработки 01.03.2001)

Аннотация

Методом комплексного импеданса исследованы транспортные свойства протонных композиционных электролитов $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{SiO}_2$ ($x = 0-0.9$), полученных на основе высокодисперсного диоксида кремния с удельной поверхностью $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Показано, что проводимость композиционных электролитов $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{SiO}_2$ на 1-2.5 порядка выше, чем проводимость исходного KHSO_4 . Максимальная проводимость наблюдается при $x = 0.3$. При дальнейшем увеличении x проводимость снижается вследствие химического взаимодействия между компонентами. Проведено сравнение транспортных свойств композиционных электролитов $(1-x)\text{MHSO}_4-x\text{SiO}_2$ на основе гидросульфатов цезия, рубидия и калия. Показано, что в композитах одинакового состава наблюдается снижение проводимости в ряду $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K}$, что коррелирует с данными по проводимости исходных солей; взаимодействие между компонентами увеличивается с уменьшением радиуса катиона и зависит от кислотности гидросульфата.

ВВЕДЕНИЕ

Метод гетерогенного допирования широко используется для повышения проводимости ионных солей [1]. При этом проводимость может возрастать на несколько порядков, что, как полагают, обусловлено поверхностным межфазным взаимодействием между компонентами, которое приводит к высокой концентрации дефектов в области межфазного контакта в композитах (так называемая область пространственного заряда). В ряде случаев, особенно в нанокompозитах, наблюдается стабилизация необычных разупорядоченных состояний ионной соли [2].

Ранее нами было показано, что гетерогенное допирование CsHSO_4 высокодисперсным диоксидом кремния приводит к существенно-му увеличению низкотемпературной проводимости соли [3, 4]. Максимальное увеличение проводимости в композитах $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{SiO}_2$ (~ 3.5 порядка) наблюдается в области составов с $x = 0.5-0.7$, что соответствует объемному соотношению компонентов 30–50%. Ана-

логичные зависимости были получены в системе $(1-x)\text{RbHSO}_4-x\text{SiO}_2$ [5]. Увеличение проводимости в композитах обусловлено диспергированием ионной соли и образованием области объемного заряда на границе раздела фаз (при малых x) [1]; образованием аморфной фазы ионной соли на поверхности высокодисперсного диоксида кремния ($x > 0.5$) или (и) возможной высокотемпературной стабилизацией разупорядоченных фаз, которые имеют место в CsHSO_4 и RbHSO_4 при температуре выше 414 и 455 К соответственно [6, 7]. Высокопроводящие системы $(1-x)\text{MHSO}_4-x\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$), обладающие механической прочностью, могут быть перспективны для использования в низкотемпературных топливных элементах. Гидросульфат калия, в отличие от гидросульфатов цезия и рубидия, не имеет разупорядоченной суперионной фазы [7]. Тем не менее известно, что в этом соединении возможна стабилизация аморфного состояния [8]; его расплав полимеризуется и изменение объема при замораживании невелико, что также характерно для хороших ионных проводников [9].

Данная работа посвящена исследованию транспортных свойств композитов $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{SiO}_2$ в широкой области составов и сравнению с полученными ранее данными для композитов $(1-x)\text{MHSO}_4-x\text{SiO}_2$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидросульфат калия получали изотермическим испарением из эквимольарного водного раствора K_2SO_4 и H_2SO_4 с последующей сушкой выращенных монокристаллов в течение 5 ч при 290 К. Идентификация проводилась по порошковым рентгенограммам соединения. Для получения композитов использовался аморфный диоксид кремния с удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) 100 м²/г, предварительно прогретый на воздухе при 773 К в течение 3 ч. Диоксид кремния характеризовался кислотностью поверхности с pH 7.0. Компоненты, взятые в определенных мольных соотношениях, тщательно растирали в агатовой ступке. Гомогенизированную порошкообразную смесь прессовали при $P = 500$ МПа. Полученные таблетки прогревали на воздухе в течение 20 мин при $T = 463$ К, близкой к температуре плавления KHSO_4 . Кажущаяся плотность полученных образцов составляла ~ 2.2–2.3 г/см³. Методика получения композитов $(1-x)\text{MHSO}_4-x\text{SiO}_2$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$) описана в работах [3, 5]; композиты были исследованы методами комплексной импедансметрии, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии [3, 5].

Электропроводность измеряли методом комплексного импеданса с помощью импедансметра BM-507 в интервале частоты 5 Гц – 500 кГц. Для измерений использовались серебряные электроды, которые прессовались к таблетке электролита. Измерения проводили в режиме охлаждения со скоростью 2 К/мин. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с Co -излучением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по проводимости композиционных электролитов $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{SiO}_2$ и $(1-x)\text{RbHSO}_4-x\text{SiO}_2$ обсуждались ранее в работах [3–5].

На рис. 1 представлены температурные зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{SiO}_2$ различного состава. Проводимость исходного гидросульфата калия в области температур 293–440 К хорошо описывается аррениусовской зависимостью

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

с энергией активации $E_a = 1.03$ эВ. Гетерогенное допирование KHSO_4 высокодисперсным оксидом приводит к существенному увеличению проводимости во всем диапазоне составов. В отличие от композитов на основе гидросульфатов цезия и рубидия, в данных композитах максимальная проводимость наблюдается при $x = 0.3$. На температурных зависимостях в области температур 430–450 К появляется скачок проводимости на 1–2 порядка. Вероятнее всего, это связано со стабилизацией расплавленного состояния соли на поверхности SiO_2 , аналогично наблюдаемому в RbHSO_4 . Однако такой характер зависимости можно объяснить и появлением высокотемпературной разупорядоченной фазы KHSO_4 , о возможности появления которой при определенных условиях сообщалось в работе [10]. При $x = 0.7$ скачок проводимости исчезает, на кривой остается только излом при $T = 390$ К. Температурные зависимости проводимости композитов в области температур 310–400 К хорошо описываются аррениусовской зависимостью с энергией активации ниже, чем в исходной соли ((0.70 ± 0.15) эВ).

На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости композитов $0.7\text{MHSO}_4-0.3\text{SiO}_2$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) в сравнении с исходными солями. Видно, что низкотемпературная проводимость всех исследованных гидросульфатов имеет аналогичные зависимости. В композитах одинакового состава увеличение проводимости в ряду $\text{KHSO}_4 < \text{RbHSO}_4 < \text{CsHSO}_4$ коррелирует с данными по проводимости исходных солей.

На рис. 3 представлены изотермы проводимости композитов $(1-x)\text{MHSO}_4-x\text{SiO}_2$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) [11] при $T = 353$ и 473 К. В композитах на основе гидросульфата калия в области малых содержаний диоксида кремния проводимость близка к RbHSO_4 , а при $x > 0.3$ примерно на порядок меньше вследствие хи-

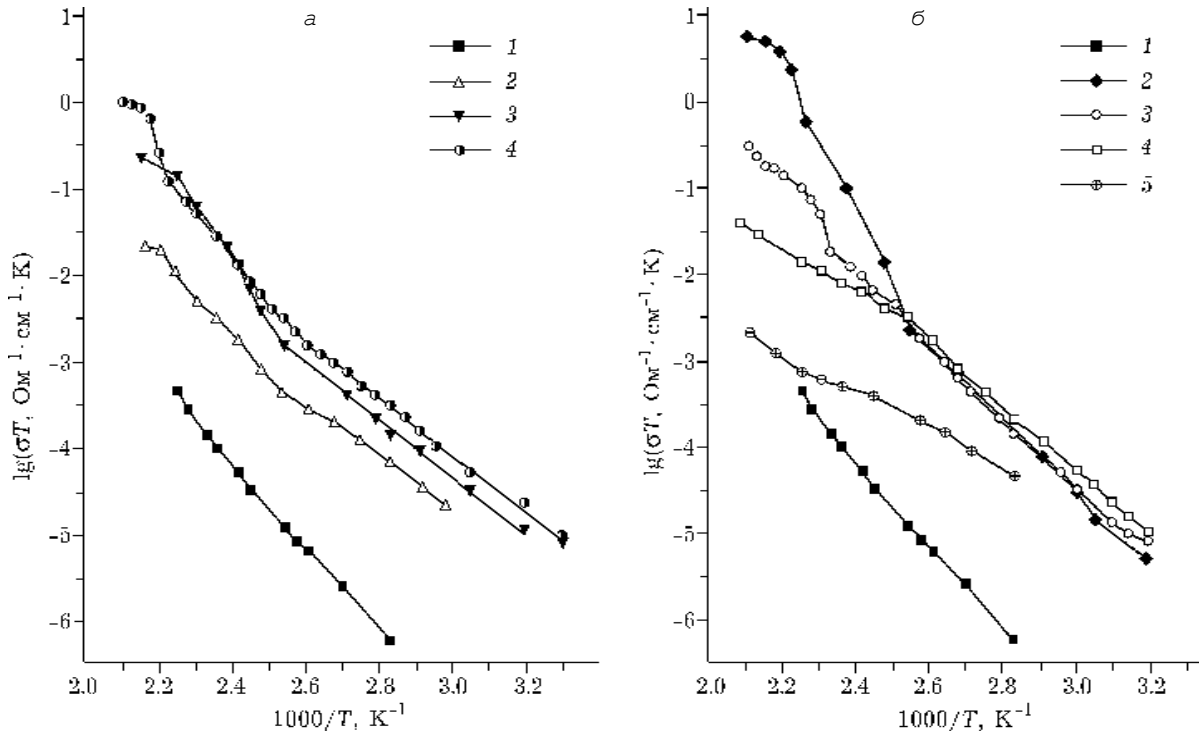


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{SiO}_2$ различного состава (режим охлаждения 2 К/мин, воздух): а - $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4); б - $x = 0$ (1), 0.4 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.9 (5).

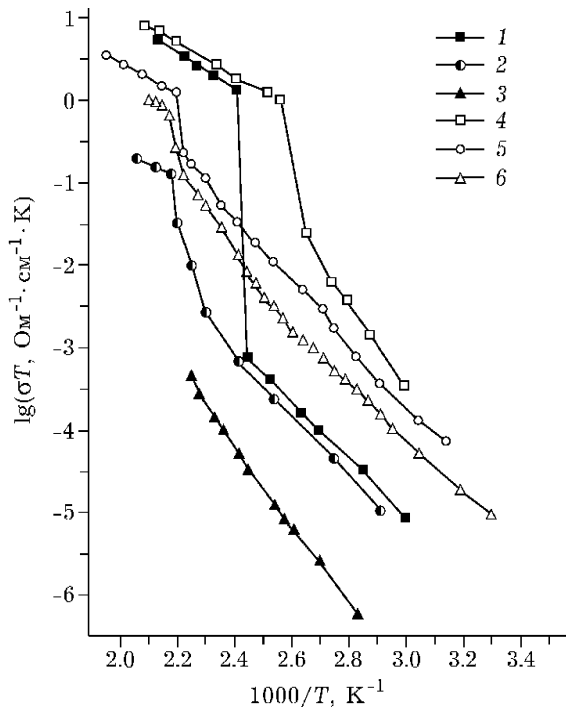


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости исходных солей и композитов на их основе: 1 - CsHSO_4 , 2 - RbHSO_4 , 3 - KHSO_4 , 4 - $0.7\text{CsHSO}_4-0.3\text{SiO}_2$, 5 - $0.7\text{RbHSO}_4-0.3\text{SiO}_2$, 6 - $0.7\text{KHSO}_4-0.3\text{SiO}_2$; режим охлаждения 2 К/мин, воздух.

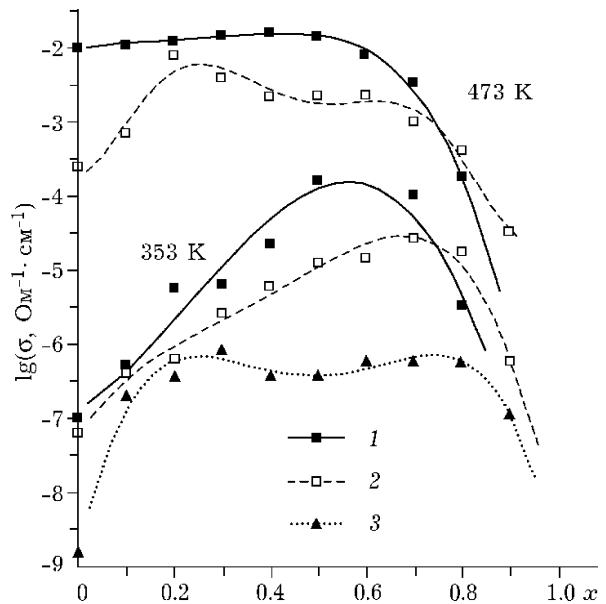


Рис. 3. Зависимость изотерм проводимости композитов $(1-x)\text{MHSO}_4-x\text{SiO}_2$ от состава при 353 и 473 К; $M = \text{Cs}$ (1), Rb (2), K (3).

мического взаимодействия между компонентами.

Особенностью системы $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{SiO}_2$ является значительное увеличение проводимости уже при малых добавках SiO_2 . По всей видимости, эти композиты характеризуются более сильным взаимодействием между компонентами по сравнению с композитами на основе CsHSO_4 и RbHSO_4 вплоть до объемного химического взаимодействия. Вероятно, в области малых значений x (< 0.4) на поверхности диоксида кремния через слой промежуточной фазы (возможно, низкопроводящего силиката) происходит образование тонкого слоя высокодефектной поверхностной или аморфной фазы гидросульфата калия. Хорошая адгезия соли к оксиду приводит к образованию сети проводящих путей начиная с самых малых x , аналогично композитам на основе гидросульфата цезия.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают наличие взаимодействия в этой системе (рис. 4). Рентгенограмма исходной соли

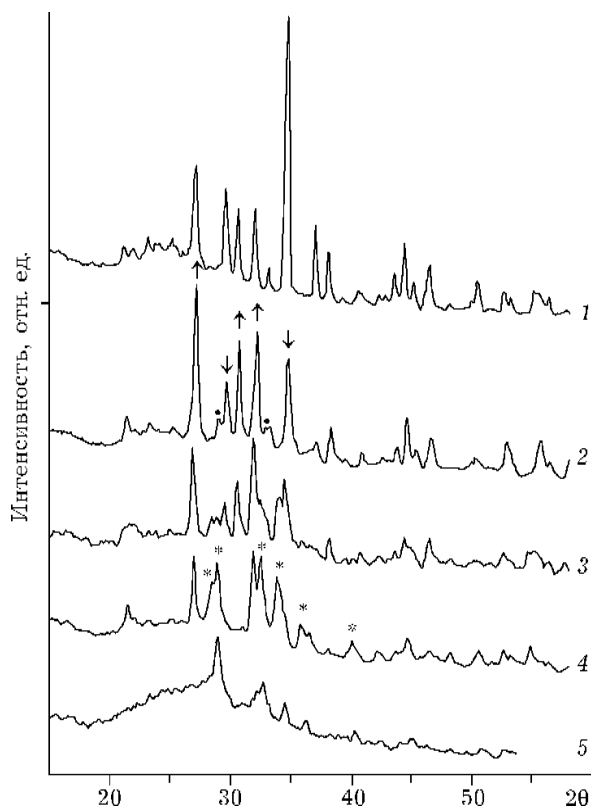


Рис. 4. Порошковые рентгенограммы композитов $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{SiO}_2$ различного состава (Co-излучение): $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.3 (3), 0.5 (4), 0.8 (5).

соответствует ромбической фазе P_{bca} KHSO_4 . Уже при $x = 0.1$ наблюдается существенное снижение интенсивности всех рефлексов, изменяется их соотношение. Кроме того, на фоне рефлексов исходной соли появляются слабые рефлексы новой фазы ($2\theta = 28.93, 32.84^\circ$ и др.). При дальнейшем росте содержания SiO_2 в композите число новых рефлексов и их интенсивность увеличиваются, а исходных рефлексов – уменьшаются. При $x \approx 0.5$ на рентгенограммах наблюдаются преимущественно рефлексы новой фазы, соответствующей, вероятно, одной из разновидностей силикатов калия; одновременно присутствуют слабые рефлексы исходного гидросульфата калия, которые практически исчезают при $x = 0.8$. При $x = 0.8$ на рентгенограммах также присутствует гало аморфного диоксида кремния с максимумом при $2\theta = 26.35^\circ$. Рефлексы новой фазы, наблюдаемые в композитах, не удалось соотнести ни с одним из известных соединений. Кроме возможного химического взаимодействия между компонентами в данной системе может наблюдаться частичное разложение соли или полимеризация с образованием соединений типа $\text{K}_x\text{H}_y(\text{SO}_4)_z$ [9]. Более детальное исследование фазообразования в композиционных электролитах $(1-x)\text{KHSO}_4-x\text{SiO}_2$ предполагается провести в дальнейшем с помощью методов инфракрасной и рамановской спектроскопии.

Сравнение свойств композитов $(1-x)\text{MHSO}_4-x\text{SiO}_2$ на основе различных гидросульфатов показало, что изменение кислотных свойств соли, а также уменьшение размера щелочного катиона приводят к усилению взаимодействия между компонентами и, как следствие, к уменьшению области существования высокопроводящих композитов. Композиты $(1-x)\text{MHSO}_4-x\text{SiO}_2$ (Cs, Rb) существуют во всей области составов ($x = 0-0.9$). В композитах на основе гидросульфата рубидия, по-видимому, слабое поверхностное взаимодействие приводит к текстурированию соли на поверхности оксида в области больших содержаний SiO_2 [11].

В случае гидросульфата калия более сильное химическое взаимодействие приводит к появлению новых фаз уже при малых x . Взаимодействие наблюдается также и в систе-

ме с гидросульфатом натрия. Композиты на основе KHSO_4 , NaHSO_4 и LiHSO_4 в силу наличия взаимодействия, а также высокой гигроскопичности менее перспективны в плане практического использования в электрохимических устройствах в сравнении с системой $\text{CsHSO}_4\text{-SiO}_2$. Для получения высокопроводящих протонных композитов необходимо учитывать кислотно-основные свойства как ионных солей, так и высокодисперсных оксидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 J. Maier, *Progr. Solid State Chem.*, 23 (1995) 171.
- 2 N. F. Uvarov, M. C. R. Shastry, K. J. Rao, *Rev. of Solid State Sci.*, 4 (1990) 61.
- 3 V. G. Ponomareva, N. F. Uvarov, G. V. Lavrova and E. F. Hairetdinov, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 161.
- 4 В. Г. Пономарева, Г. В. Лаврова, Н. Ф. Уваров, В сб.: Материалы 4-го семинара "Ионика твердого тела", Деп. в ВИНИТИ № 3264-В97, Москва, 1997, с. 51.
- 5 V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova, N. F. Uvarov, in B. V. R. Chowdari et al. (Eds.), *Solid State Ionics: New Developments*, World Scientific, Singapore, 1996, p. 317.
- 6 А. И. Баранов, Л. А. Шувалов, Н. М. Шагина, *Письма в ЖЭТФ*, 36, 11 (1982) 381.
- 7 Н. Г. Хайновский, Э. Ф. Хайретдинов, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 3 (1985) 33.
- 8 T. Mhiri, A. Daoud, Ph. Colomban, *Phase Transitions*, 14 (1988) 233.
- 9 Ph. Colomban, A. Novak, in Ph. Colomban (Ed.) *Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels - Materials and Devices*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1992, p. 165.
- 10 J. E. Diosa, R. A. Vargas, E. Mina et al., *Proc. XII Intern. Conf. on Solid State Ionics*, Halkidiki, 1999, p. 393.
- 11 V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova, N. F. Uvarov, in T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrel, H. L. Tuller et al. (Eds.), *Proc. of the Third Intern. Symp. on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, Paris, 1997, Vol. III, pp. 44-49.

