На правах рукописи

ПОНОМАРЕВА Валентина Георгиевна

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПРОТОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОСУЛЬФАТОВ И ДИГИДРОФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.21 - химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

НОВОСИБИРСК – 2009

Работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской Академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Собянин Владимир Александрович

доктор химических наук, профессор,
Нейман Аркадий Яковлевич

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Мороз Николай Клавдиевич

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова Российской Академии
наук, г. Москва

Защита состоится “ 24 “ июня 2009 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии наук по адресу: 630128, Новосибирск-128, ул. Кутателадзе, 18 (факс: 383-332-2847).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХТТМ СО РАН (630128, Новосибирск-128, ул. Кутателадзе, 18).

Автореферат разослан “ ” _____2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Исследование ионного транспорта в кристаллах дает уникальную информацию о связи строения и свойств веществ, динамике процессов в твердом теле и на поверхности. Ионика твердого тела интенсивно развивается в течение последних 40 лет, и имеется большое количество надежных экспериментальных данных по локальной динамике, транспортным и структурным свойствам ряда электролитов. Количество материалов, кристаллических и аморфных, органических и неорганических, где протонный транспорт играет ведущую роль, непрерывно растет. Благодаря селективному транспорту протонов многие протонные твердые электролиты уже нашли практическое применение в качестве мембран электрохимических устройств: топливных элементов (ТЭ), водородных насосов и сенсоров, электролизеров для получения водорода, мембранных реакторах (де)гидрирования углеводородов, электрохромных дисплеев и т.д.. Интенсивное развитие водородной энергетики требует создания новых более высокотехнологичных материалов, отвечающих комплексу требований.

Большинство известных протонных проводников можно условно разделить на 3 группы: высоко-, низко- и среднетемпературные. Область средних температур, 150-300°C, является наиболее оптимальной для электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, с точки зрения энергетических затрат, скорости электродных процессов на трехфазных границах и меньшего отравления катализаторов. Перспективными проводниками в этом температурном диапазоне являются представители семейства кислых солей щелочных металлов $M_nH_m(XO_4)_p$ *(M = Cs, Rb, K,* NH_4*; X = S, Se, P, n =1, 3, 5; m=1, 3).* Соединения стабильны вплоть до температур плавления, и проводимость практически не зависит от влажности. Для большинства кислых солей характерны суперионные фазовые переходы при 80 – 230°C с изменением проводимости на 1-4 порядка. Низкотемпературные фазы имеют сетку упорядоченных водородных связей, в суперионных - происходит реориентация тетраэдров и разупорядочение системы водородных связей.

Характерное для данных солей резкое изменение проводимости при фазовом переходе существенно затрудняет их практическое использование. Методы модифицирования, такие как гомогенное и гетерогенное допирование, синтез смешанных неоргано-органических соединений, позволяют кардинально изменять физико-химические свойства твердых тел. Гетерогенное допирование является одним из перспективных методов синтеза соединений с уникальными свойствами вследствие образования наноразмерных частиц и разупорядоченных высокотемпературных и аморфных фаз, несвойственных для исходных солей в данном диапазоне температур. Несмотря на значительный интерес к композиционным электролитам, до сих пор не создано теоретической основы,

позволяющей прогнозировать возможность получения того или иного разупорядоченного состояния ионной соли. Что касается протонных проводников, на момент начала исследований имелись немногочисленные данные по отдельным гидратированным системам с матрицами из SiO_2 или Al_2O_3 при небольших изменениях удельной поверхности и полностью отсутствовали сведения по т.н. “сухим протонникам”. В связи с этим, безусловно, актуальным является комплексное изучение физико-химических свойств протонных композитов на основе семейства гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов, исследование механизма их образования, особенностей протонного транспорта и размерного эффекта в нанокомпозитах. Наличие фазовых переходов в родственных кристаллах семейства $M_nH_m(XO_4)_p$ со значительным изменением электропроводности делает эти системы весьма удобными объектами для системного изучения закономерностей влияния природы ионной соли, состава и структуры фаз на свойства композитов. Фундаментальный интерес представляет поиск оптимальной гетерогенной матрицы для реализации высоких величин протонной проводимости систем и изучение влияния химической природы гетерогенного компонента и особенностей морфологии на физико-химические свойства ионной соли, которые не были исследованы и для электролитов по другим типам ионов. Диоксид кремния, для которого возможно изменение его текстурных характеристик в широких пределах без изменения фазового состава и кристаллической структуры, является удобной матрицей для выявления данных корреляций. В качестве гетерогенного компонента использован также ряд оксидов, различающихся удельной поверхностью и кислотно-основными свойствами.

Таким образом, актуальность темы связана с высокой фундаментальной значимостью исследований по изменению основных свойств объемных фаз кислых солей щелочных металлов $M_nH_m(XO_4)_p$ при переходе в наносостояние, а также с потенциально высокими и управляемыми параметрами композитных материалов.

<u>Целью работы</u> являлось изучение влияния гетерогенного допирования оксидными добавками различной химической природы и морфологии на свойства среднетемпературных протонных электролитов на основе семейства солей с общей формулой $M_nH_m(XO_4)_p$ *(M= Cs, Rb, K* и NH_4*; X= S, P; n=1, 3, 5; m=1, 3)*; анализ необычных физико-химических свойств композиционных электролитов нового класса. Для достижения поставленной цели решались следующие конкретные задачи:

1. Разработка оптимальных методов синтеза и комплексное исследование физико-химических свойств композитов на основе солей $M_nH_m(XO_4)_p$ *(M = Cs, Rb, K,* NH_4*; X = S, P)* при широком варьировании составов.
2. Изучение механизма поверхностного взаимодействия и образования композитных систем.

3. Установление взаимосвязи между физико-химическими свойствами гетерогенного компонента ($A = SiO_2, TiO_2, Al_2O_3$) и свойствами композитов на основе гидросульфатов $(1-x)MHSO_4$-xA (M= Cs, Rb, K; $A = SiO_2, TiO_2, Al_2O_3$) в широкой области составов (x= 0-0.9),
4. Исследование размерного эффекта - корреляции между пористой структурой оксида и транспортными, термодинамическими характеристиками ионной соли в композитах.
5. Сравнительный анализ транспортных, структурных и термодинамических свойств композиционных электролитов на основе кислых солей различного типа: $M_nH_m(XO_4)_p$: $MHSO_4$-$xSiO_2$ (M= Cs, Rb, K, Na), $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot yH_2O$, $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, CsH_2PO_4 и целенаправленное использование обнаруженных закономерностей для создания новых высокопроводящих протонных электролитов.
6. Исследование протонных композитов в качестве мембран в модельном водородном топливном элементе.

Научная новизна

- Впервые методами механического смешения, жидкофазного и твердофазного растекания получены композиционные твердые электролиты $(1-x)MHSO_4$-xA (M = Cs, Rb, K; $A = SiO_2, TiO_2, Al_2O_3$), $(1-x)(NH_4)_3H(SO_4)_2$-$xSiO_2$, $(1-x)Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot yH_2O$-$xSiO_2$, $(1-x)Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$-$xSiO_2$, $(1-x)CsH_2PO_4$-$xSiO_2$ с высокой протонной проводимостью ~10^{-4} - 10^{-2} $Ом^{-1}см^{-1}$ в области температур 100-250^oC; исследованы транспортные, структурные и термодинамические свойства ионных солей в композитах в широком диапазоне составов x= 0 - 0.9.

- Показано, что при гетерогенном допировании проводимость всех исследованных композитов $(1-x)M_nH_m(XO_4)_p$-$xSiO_2$ (в низкотемпературной области) возрастает на 0.5-3.5 порядка, что сопровождается значительными изменениями термодинамических свойств. Это связано с образованием необычных разупорядоченных состояний соли: нанокристаллического и аморфного в различных соотношениях.

- Предложен механизм образования композитов, состоящий во взаимодействии протонсодержащих групп кислой соли с силанольными группами поверхности диоксида кремния, приводящем к разупорядочению XO_4^- тетраэдров и ослаблению системы водородных связей.

- Проанализированы транспортные свойства и химическая устойчивость композитов на основе кислых солей $(1-x)MHSO_4$ - xA с различными катионами (M = Cs, Rb, K) и гетерогенными добавками ($A = SiO_2, TiO_2, Al_2O_3$). Обнаружено, что проводимость и термическая устойчивость композитов возрастает в ряду Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2. Наиболее оптимальной матрицей для гидросульфатов является диоксид кремния с однородным распределением пор по размерам. В системах $(1-x)MHSO_4$-$xSiO_2$ при

переходе от $KHSO_4$ к $CsHSO_4$ проводимость возрастает. В системе $KHSO_4$-SiO_2 обнаружено химическое взаимодействие между компонентами.

- Впервые показано, что протонная проводимость и ее относительное изменение в композитах, области термической устойчивости систем и степень разупорядочения соли определяются структурными особенностями и транспортными свойствами индивидуальных солей, размерностью сетки водородных связей, а также морфологией композитов. Наиболее термически устойчивыми и высокопроводящими гидросульфатными системами являются: $Cs_5H_3(SO_4)_4$-SiO_2 и $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$-SiO_2.

- Впервые изучены композиты на основе CsH_2PO_4. Показано, что в композитах наблюдается химическое взаимодействие между компонентами, на которое можно целенаправленно влиять модифицированием поверхности оксида.

- Впервые проведено детальное исследование влияния пористой структуры диоксида кремния на физико-химические свойства композитов $(1-x)MHSO_4$-$xSiO_2$ $(M = Cs, Rb)$. Обнаружен размерный эффект - экстремальная зависимость транспортных, структурных и термодинамических свойств ионных солей в композитах от размера пор кремнезема и установлен оптимальный размер пор 35-100 Å.

Полученные результаты углубляют научные представления об особенностях морфологии композитов, свойствах образующихся фаз и механизме протонного транспорта.

<u>Практическое значение работы</u>

В работе впервые методом гетерогенного допирования высокодисперсными оксидами получены среднетемпературные протонные композиционные электролиты семейства $M_nH_m(XO_4)_p$-A ($M = Cs, Rb, K$ и NH_4; $X = S, P$; $n=1, 3, 5$; $m=1, 3$; $A=SiO_2$), предложены оптимальные методы синтеза и определены высокопроводящие составы.

Обнаружена повышенная термическая устойчивость и механическая прочность, низкая газопроницаемость по водороду ($\leq 10^{-14}$ м^2/с*Па) и меньшая скорость растворения соли в композитных системах в сравнении с индивидуальным соединением.

Показана принципиальная возможность и перспективность использования протонных композитов $(1-x)M_nH_m(XO_4)_p$-$xSiO_2$ $(M = Cs, X = P, S)$ в качестве мембраны среднетемпературного водород-кислородного топливного элемента, а также в датчике парциального давления водорода потенциометрического типа.

Обнаруженные впервые корреляции транспортных, термодинамических и структурных свойств протонных композитов $M_nH_m(XO_4)_p$ с составом и размером пор оксида позволяют целенаправленно получать различные разупорядоченные состояния ионных солей при варьировании природы соли, морфологии гетерогенного компонента и кислотно-основных свойств поверхности.

Подходы и методы, предложенные в работе, являются общими и могут быть использованы для различных гетерофазных высокопроводящих систем.

Имеются патенты на способы синтеза и использование протонных композиционных электролитов с высокой проводимостью в датчиках парциального давления водорода

На защиту выносятся:

1. Экспериментальные результаты комплексного исследования транспортных, структурных и термодинамических свойств ионных солей в композиционных протонных электролитах $(1-x)M_nH_m(XO_4)_p$-xA, ($A = SiO_2, TiO_2, Al_2O_3$), $M_nH_m(XO_4)_p = MHSO_4$ (M = Cs, Rb, K); $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot yH_2O$, $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, CsH_2PO_4 в широком диапазоне составов и температур.
2. Механизм межфазного поверхностного взаимодействия в композитах $(1-x)M_nH_m(XO_4)_p$-$xSiO_2$ (M = Cs, Rb, X=P, S); данные, подтверждающие существование на границе раздела фаз ионная соль/высокодисперсный оксид разупорядоченных наноразмерных или аморфных состояний ионной соли.
3. Корреляции между основностью оксидов в ряду SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, их пористой структурой и физико-химическими свойствами нанокомпозитов; зависимости проводимости и доли разупорядоченного состояния соли в композитах от размера пор SiO_2.
4. Влияние структурных особенностей и транспортных свойств гидросульфатов и гидрофосфатов щелочных металлов на физико-химические свойства композитов $(1-x)M_nH_m(XO_4)_p$-$xSiO_2$.
5. Использование композитных протонных мембран в среднетемпературных “водород-кислородных” топливных элементах нового типа.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, их экспериментальном решении, интерпретации и обобщении полученных результатов. Большая часть экспериментальной работы выполнена лично автором либо совместно с к.х.н. Лавровой Г.В.. Большинство статей написано лично автором. Используемые в работе кремнеземы синтезированы в Институте катализа СО РАН и любезно предоставлены к.х.н. Симоновой Л.Г. Данные по ИК и КР спектроскопии были получены совместно с к.х.н. Бургиной Е.Б. (ИК СО РАН), по электронной микроскопии – д.х.н. Бохоновым Б.Б и д.х.н. Корчагиным М.А. В обсуждении результатов работы принимал активное участие д.х.н. Уваров Н.Ф. На различных этапах в работе принимали участие к.ф.-м.н. Хайретдинов Э.Ф., к.х.н. Симонова Л.Г. (ИК СО РАН), Е.С. Шутова, к.х.н. Е.Б. Бургина (ИК СО РАН), к.х.н. Меринов Б.М. (Калифорнийский университет, США)

Апробация работы Результаты работы были представлены на обсуждение на международных и отечественных конференциях: II International Conference “Mechanochemistry and Mechanical Activation” (INCOME-2), Novosibirsk, 1997; IV

Семинар “Ионика твердого тела”, Черноголовка, 1997; III International Symposium “Ionic and Mixed Conducting Ceramics”, Paris, 1997; XI Всесоюзная конференция “Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов”, Екатеринбург, 1998; V International Symposium “Systems with Fast Ionic Transport, Warsaw, 1998; II конференция “Материалы Сибири”, Барнаул, 1998; IX International Conference “Solid State Protonic Conductors (SSPC-9), Bled, 1998; XII International Conference “Solid State Ionics (SSI-12), Kalhidiki, 1999; V Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 2000; X International Conference “Solid State Protonic Conductors (SSPC-10), Monpelier, 2000; XII Российская конференция “Физическая химия и электрохимия расплавов и твердых электролитов”, Нальчик 2001; VI Международное совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 2002; V ISTC SAC Seminar “Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology”, St Peterburg, 2002; II Всероссийский семинар "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Новосибирск, 2003; XIV International Conference “Solid State Electrolytes” (SSI-14), Monterey, 2003; III Семинар СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Новосибирск, 2003; VII Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 2004; XII International Conference “Solid State Proton Conductors” (SSPC-12) Uppsala, 2004; XIII Российская конференция "Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов"; Екатеринбург, 2004; XV International Conference “Solid State Ionics” (SSI-15) Baden-Baden, 2005; VI Международная конференция “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики”, Саратов, 2005; IV Семинар СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, Новосибирск, 2005; IV Российский семинар "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Новосибирск, 2005; XVI Российская конференция “Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов”, Екатеринбург 2006; VIII Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 2006; International Conference “Solid State Ionics 16” (SSI-16) Shanhay, China, 2007; II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007», Новосибирск 2007; XIV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавов и твердых электролитов, Екатеринбург, 2007; X Международная конференция “Водородное материаловедение” (ICHMS 2007), Судак, Украина, 2007; IV Российская конференция "Физические проблемы водородной энергетики" Санкт-Петербург, 2007; Российская конференция ”Ионный перенос в органических и неорганических мембранах” Туапсе 2008; Международное Совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" Черноголовка, 2008.

Работа выполнялась по плану НИР Института химии твердого тела и механохимии в соответствии с проектами в рамках Программ фундаментальных исследований Президиума РАН и интеграционными проектами СО РАН, в рамках

программы “Университеты России”, проектов РФФИ №02-03-39012, №02-03-33332, №03-03-39006, №05-03-32278, №07-03-12151-офи, Государственной федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы”

Публикации: по результатам настоящих исследований опубликовано 32 статьи в отечественных и зарубежных журналах, из них 23 в журналах, рекомендуемых для публикации материалов докторских диссертаций, 2 патента и 57 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, заключения, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 359 страницах, включая 102 рисунка, 15 таблиц и список литературы из 385 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность темы, цели и задачи работы, научная новизна, практическая значимость, защищаемые положения. Отмечается, что актуальность тематики связана с высокой фундаментальной значимостью исследований по изменению свойств объемных фаз кислых солей щелочных металлов $M_nH_m(XO_4)_p$ при переходе в наносостояние.

Глава I посвящена литературному обзору и состоит из трех разделов.

Первый раздел содержит детальное обсуждение литературных данных по основным типам протонных проводников, среди которых более подробно рассмотрены средне- и низкотемпературные протонные твердые электролиты. Отмечается, что в низкотемпературных протонниках на основе гидратов солей перенос осуществляется по системе водородных связей протонгидратной оболочки; при понижении влажности или повышении температуры происходит ее деструкция и, как следствие, ухудшение проводимости. Соединения со структурно разупорядоченными фазами характеризуются более высокой термической стабильностью, и проводимость слабо либо практически не зависит от влажности. В литобзоре рассмотрены данные по особенностям кристаллической структуры соединений из семейства кислых солей щелочных металлов $M_nH_m(XO_4)_p$ различных типов, их термодинамические и транспортные свойства (рис. 1) [1-8]. Как правило, низкотемпературные фазы – моноклинные или орторомбические, и характеризуются локализованной сеткой водородных связей, низкими величинами проводимости ~10^{-4}-10^{-11} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ и высокой энергией активации ~0.6 – 1.5 эВ. Суперионные фазы – более высокосимметричные: кубические или тетрагональные имеют разупорядоченную сетку водородных связей и проводимость ~$6*10^{-2}$-10^{-3}

Ом$^{-1}$см$^{-1}$ при энергии активации ~ 0.2 - 0.4 эВ. Несмотря на то, что водородная связь является слабой, она играет определяющую роль в специфике структуры и свойствах кислых солей. Для существования суперионных фаз предпочтительны соединения с большей длиной водородных связей для переориентации тетраэдров. В кислых солях присутствуют симметричные и асимметричные водородные связи, соответствующие относительно сильным и средним по силе связям с длиной 2.5-2.8 Å и энергией от 14 до 6 ккал/моль, соответственно.

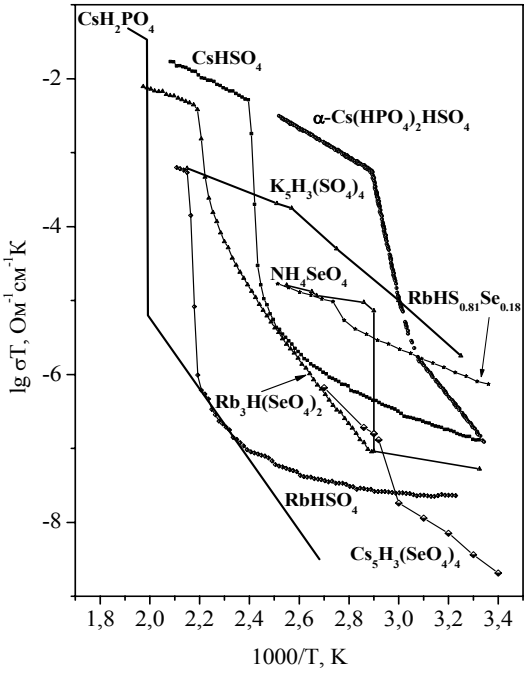


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости кислых солей семейства $M_nH_m(XO_4)_p$

Структурные мотивы кислых солей различаются особенностями сетки водородных связей и, в частности, многообразием ее размерности: димеры, цепочки, двух- и трехмерные сетки. В обзоре приведены данные по параметрам проводимости и энергиям активации кислых солей, изложены основные теоретические представления о механизме проводимости систем. Отмечается, что для данных электролитов возможны два основных механизма переноса протона: экипажный и эстафетный механизм (Гроттгуса). Механизм Гротгусса, является термически активированным процессом и состоит из двух стадий: переориентации XO_4^{2-} тетраэдров и перескока протона; последняя обычно является лимитирующей с характерным временем 10^{-9} с в сравнении с 10^{-12} с для процесса реориентации тетраэдров. Ряд фундаментальных проблем механизма фазовых переходов в кислых солях, влияния разупорядочения на энергетику водородных связей, взаимосвязи строения кристаллической решетки и параметров протонного транспорта, модифицирования и регулирования свойств различных фаз и области их существования практически не решены.

<u>Во втором разделе первой главы</u> рассмотрены литературные данные по композиционным электролитам на основе различных типов ионов и обсуждению основных результатов, полученных в ранних работах. Проведен анализ изменений физико-химических свойств ионных компонентов в композитах и общих закономерностей при гетерогенном допировании высокодисперсными оксидами, описаны основные положения модели “пространственного заряда”, размерные эффекты в нанокомпозиционных системах [9,10]. Особое внимание уделяется протонным композитам и состоянию исследований в данной области, количество

которых возрастает экспоненциально.

Третий раздел первой главы посвящен использованию протонных электролитов в различных электрохимических устройствах. Рассмотрены основные принципы действия электрохимических устройств и модельные представления кинетики электродных процессов. Рассмотрены основные типы твердотельных топливных элементов. Проведен анализ современного состояния разработок в этой области. Отмечается, что в наиболее разработанных топливных элементах с высокими электрохимическими характеристиками имеется ряд недостатков, связанных с недостаточно высокой термической и механической стабильностью оксидных ТЭ, а также газопроницаемостью мембран, трудностью поддержания определенной влажности и высокой чувствительностью к окислам углерода – в низкотемпературных полимерных. Представлены данные по среднетемпературным топливным элементам нового типа с мембранами из $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4 и близких к ним системам. Так, наиболее высокие значения удельной мощности (~415 мВт/см^2 при 240ºС) получены в топливных элементах с протонной мембраной из CsH_2PO_4 толщиной 25-36 мкм [11], что показывает их перспективность и необходимость дальнейших исследований и создания топливных элементов с использованием мембран из кислых солей щелочных металлов.

В заключение сделаны выводы по обзору литературы и сформулирована цель исследования. Композиционные электролиты, и в частности, протонные системы являются новым перспективным классом среднетемпературных проводников, характеризующихся рядом уникальных свойств. Проблемы создания материалов с высокой протонной проводимостью являются крайне актуальными.

Во второй главе обоснован выбор исследуемых систем и методы их изучения, дана характеристика используемых материалов, представлены данные по морфологии оксидов, способу получения исходных солей и композитов. Кратко охарактеризованы методы исследования и соответствующее оборудование: комплексный импеданс, рентгенофазовый анализ, колебательная спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, электронная микроскопия, метод дифференцирующего растворения.

Для выявления основных закономерностей изменения физико-химических свойств композиционных электролитов были выбраны системы на основе соединений кислых сульфатов щелочных металлов различных подгрупп: $MHSO_4$ ($M = Cs, Rb$ и K), $Cs_5H(SO_4)_3 \cdot H_2O$, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и дигидрофосфата цезия; мольная доля SiO_2, x, изменялась в широких пределах от 0-0.95. Исследуемые соли получали в виде монокристаллов методом изотермического испарения водных растворов, содержащих эквимолярные количества соответствующих компонентов при комнатной температуре.

Для исследования влияния гетерогенного компонента на свойства композитов использовали TiO_2 ($S_{уд}$=1.7, 100, 480 м^2/г), α-Al_2O_3 ($S_{уд}$=70 м^2/г) и γ-Al_2O_3 ($S_{уд}$=230 м^2/г), синтезированные в Институте катализа СО РАН. Для исследования влияния пористой структуры использовали набор кремнеземов, полученных в лабораторных условиях в Институте катализа СО РАН, или известных полупромышленных марок, различающихся величинами удельной поверхности, размером пор и характером распределения пор по размерам (табл. 1). Перед синтезом композитов оксиды прогревались при 773 К в течение 3-х часов. Композиционные электролиты (с относительной плотностью 85-99%) получали методом многократного перемешивания и твердофазного растекания при температурах, близких к температуре плавления соответствующей ионной соли. Гомогенизированную порошкообразную смесь прессовали при давлении 300-500 МПа.

Таблица 1. Свойства используемых кремнеземов

Обозначение	Марка	$S_{уд}$, м^2/г	$R_{пор}$, Å	$V_{пор}$, см^3/г	Тип структуры
R14	С-9	580	14	0.3	однороднопористая
R35	КСС-3	520	35	0.92	-//-
R70	КСК-Г	300	70	0.9	-//-
R170	КСК-1	120	170	1.0	-//-
R300	А344	41	300		-//-
R1000	А343	13	1000		-//-
Н-1		430	>1000	3.5	неоднороднопорист.
Н-2	А-175	175	>1000	4.0	-//-
Н-3		300	>1000	2.0	-//-

Измерения протонной проводимости проводили на импедансметрах Tesla BM 507 (1 Гц –200 кГц), Hewlett Packard 4284A (5 Гц – 500 кГц), Instek LCR-821 (12 Гц – 200 кГц) и Z-350m (Элинс, 0.1 Гц-1 МГц) двухконтактным методом на симметричных ячейках с впрессованными электродами из серебра, платины, палладия либо никеля методом комплексного импеданса. Измерения проводили в изотермическом режиме или при охлаждении со скоростью 2-3 град/мин. Температура печи регулировалась с помощью источника питания ПИТ-3 либо терморегулятором “Термодат”. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 и ДРОН-4 с $CuK_{\alpha 1}$ (λ=1,5418) или $CoK_{\alpha 1}$ излучением со скоростью 2°/мин при напряжении на трубке 30 кВ и токе 20 мА. Дифференциальный термический анализ был выполнен на калориметрах NETZSCH TG 209, NETZSCH STA 449C, DSC 204 в атмосфере аргона и DSC 550-ICI на воздухе в диапазоне температур 300 - 700К в режиме линейного и циклического нагрева со скоростью 5 и 10 град/мин. Исследование микроструктуры и электронной дифракции композитов проводилось с

помощью электронного микроскопа высокого разрешения JEOL-2000X. ИК спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре BOMEM MB -102 с фотоаккустической приставкой DIGILAB EXCALIBUR 3100 ATR с ZnSe в диапазоне частот 580-4000 $см^{-1}$ и Фурье спектрометре BRUKER 100/S. Скорость растворения соли в композитах определяли методом дифференцирующего растворения в Институте катализа СО РАН. Измерения электрохимических характеристик топливных элементов проводили в гальваностатическом режиме на потенциостате PS-7M при 550-610К.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты исследований транспортных свойств протонных композиционных электролитов на основе $CsHSO_4$, выбранном в качестве модельного объекта. Проведен анализ данных по особенностям изменений структурных и термодинамических характеристик соли при гетерогенном допировании высокодисперсным диоксидом кремния в широком диапазоне составов, механизму образования протонных композитов, влиянию химической природы оксида (Al_2O_3, TiO_2, SiO_2) и пористой структуры диоксида кремния на физико-химические свойства композитов на основе $CsHSO_4$ и $RbHSO_4$. Предложена интерпретация экспериментально наблюдаемых изменений термодинамических и транспортных свойств солей в композитах и нанокомпозитах. В заключение главы представлены результаты исследований ряда физико-химических свойств композитных систем, в частности, изучены кинетические особенности растворения $CsHSO_4$ в композитах, механические свойства, термическая устойчивость систем, газопроницаемость по водороду.

В процессе работы были разработаны методики синтеза композиционных электролитов с однородностью по составу. Апробированы различные методы синтеза композитов: мягкой механической активации, нанесения из водного раствора, механического перемешивания в ступке, в том числе с многократным твердофазным растеканием по поверхности оксида. С помощью последнего метода были впервые синтезированы композиты различного состава на основе $MHSO_4$ ($M=Cs, Rb, K$), $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $Cs_5H_3(SO_4)_4$, $Cs_3(HSO_4)_2H_2PO_4$, CsH_2PO_4 и кремнезема с высокой протонной проводимостью и практически полным отсутствием структурных фазовых переходов.

Низкотемпературные фазы гидросульфата цезия – моноклинные, в которых зигзагообразные цепи водородных связей, связывающие тетраэдры SO_4^{2-}, располо жены перпендикулярно плотно-упакованным слоям Cs^+ (рис. 2), и в образовании водородных связей участвует 2 из 4-х кислородов, что обеспечивает возможность более свободного движения протона [2]. В суперионной фазе тетраэдры имеют 4 эквивалентных кристалло-графических ориентации; количество возможных позиций

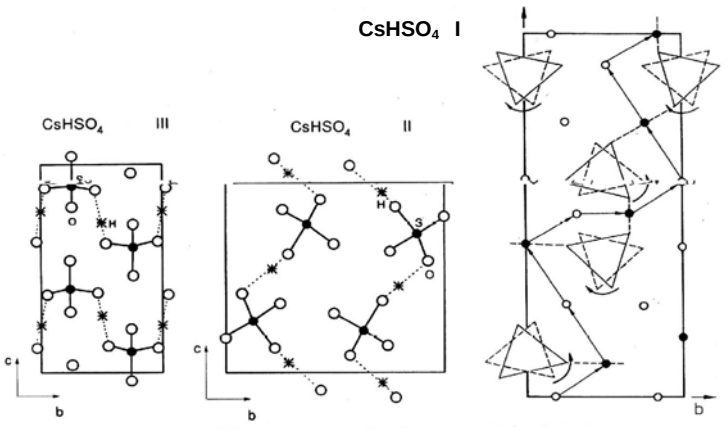


Рис. 2. Схематическое представление кристаллических структур различных фаз *CsHSO₄* и механизма переноса протона

протона становится существенно больше числа протонов, сетка водородных связей - динамически разупорядоченной. В соответствии с этим проводимость соли, которая в НТ фазе составляет $\sigma \sim 10^{-6}$-10^{-8} Ом$^{-1}$см$^{-1}$, возрастает на порядки величин до ~10^{-2} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ вследствие суперионного перехода при *T*= 414 К (рис. 1,3). Электронная проводимость $CsHSO_4$ во всем температурном диапазоне ничтожно мала.

Гетерогенное допирование $CsHSO_4$ приводит к росту низкотемпературной (НТ) проводимости на 1-3.5 порядка при увеличении мольной доли оксида *x* от 0.2 до 0.7 с максимальным значением при *x*=0.5-0.7 (30-50 об.%) и значительному снижению температуры суперионного перехода (на 65 К при *x*=0.5) (рис. 3). При дальнейшем росте *x* низко- и высокотемпературная проводимость композитов снижается вследствие эффекта перколяции типа «проводник - изолятор». Скачок проводимости при фазовом переходе уменьшается с ростом *x* и исчезает при *x*=0.8. Энергия активации НТ проводимости композитов близка к исходной соли и составляет ~0.7-0.8 эВ.

Дисперсные частицы оксида в композите организуются в слои на поверхности кристаллитов соли, приводя к дефектообразованию на границах раздела фаз (рис. 4). Проводимость при малом содержании SiO_2 увеличивается главным образом вследствие образования высоко-проводящего поверхностного слоя “ионная соль-оксид”. Энергия адгезии кислых солей к поверхности диоксида кремния достаточно велика, эффект твердофазного растекания энергетически выгоден, и с ростом *x* эффективный размер частиц ионной соли уменьшается. Гомогенно распределенные агломераты частиц соли в оксиде образуют плотную керамику с размером зерен обеих фаз порядка 10 нм.

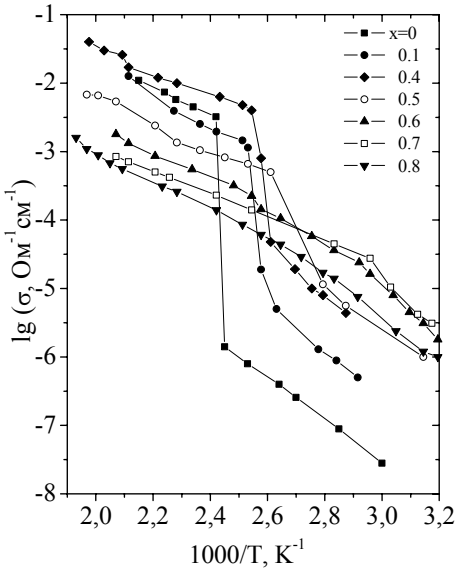


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости *(1-x)CsHSO₄-xSiO₂* различного состава ($S_{уд}$=300 м^2/г)

.

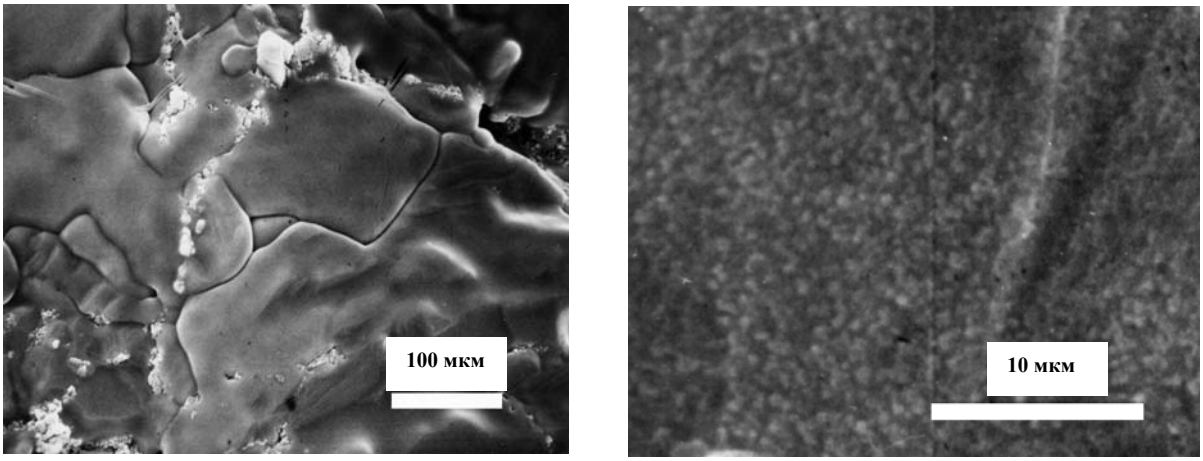


Рис. 4. Данные сканирующей электронной микроскопии композитов $CsHSO_4$-SiO_2 состава x= 0.1 (а) и x=0.5 (б)

Данные РФА (рис. 5) показывают значительное уменьшение интенсивности и уширение рефлексов, соответствующих НТ фазе, причем $CsHSO_4$ стабилизируется в фазе II; с ростом x>0.5 в области основных рефлексов появляются небольшие гало, не связанные с аморфным SiO_2 ($2\theta=22^o$). Оценки показывают, что толщина слоя соли в предположении равномерного ее распределения по поверхности оксида при x=0.7 менее 50 Å, что сопоставимо с глубиной распространения искажений кристаллической решетки соли в результате межфазного поверхностного взаимодействия (~5 параметров ячейки) и обусловливает возможность изменения фазы, ее дальнейшего разупорядочения и аморфизации.

Анализ микроструктурных изменений на интерфейсе показал, что образование протонных композитов происходит при связывании части протонов кислой соли с силанольными группами SiO_2. На рис. 6 представлены данные ИК и КР спектроскопии композитов $CsHSO_4$-SiO_2 в сравнении с индивидуальной солью. В спектрах $CsHSO_4$ имеется интенсивная полоса поглощения (п.п.) в области 1243 см$^{-1}$, характерная для кислых сульфатов, и в области 3500 - 1500 см$^{-1}$, соответствующая системе сильных водородных связей.

В спектрах композитов (x=0.2) интенсивность поглощения в области водородных связей значительно уменьша-ется, и центры тяжести соответствующих полос поглощения незначительно смещаются в область более высоких частот. Наблюдаются

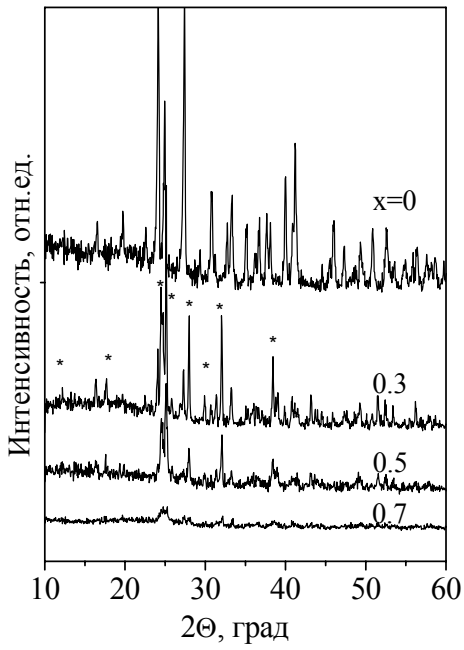


Рис. 5. Рентгенограммы композитов $(1-x)CsHSO_4$-$xSiO_2$ различных составов, CuK_α

изменения и в спектральном диапазоне сульфатной группы; п.п. 1000 и 1047 см$^{-1}$ смещаются до 1023 и 1062 см$^{-1}$, п.п. 853 см$^{-1}$ расщепляется на два компонента 848 и 863 см$^{-1}$, меняется контур п.п. 600-572 см$^{-1}$: относительная интенсивность п.п. 598 см$^{-1}$ растет, п.п. 470 см$^{-1}$ - уменьшается и изменяется относительная интенсивность п.п. 424-416 см$^{-1}$ (кр. 2 на рис. 6). При этом п.п., соответствующая валентным колебаниям *OH*- связей SiO_2, исчезает. С ростом *x* изменения ИК спектров выражены наиболее ярко и соответствуют повышению симметрии SO_4^{2-}- тетраэдров, увеличению длины связи *S-OH,* укорачиванию *S-O* и ослаблению системы водородных связей. В композитах реализуется промежуточная ситуация между НТ и ВТ проводящей фазой, и изменения кристаллической структуры характеризуют увеличение структурного разупорядочения и аморфизацию соли с увеличением содержания SiO_2.

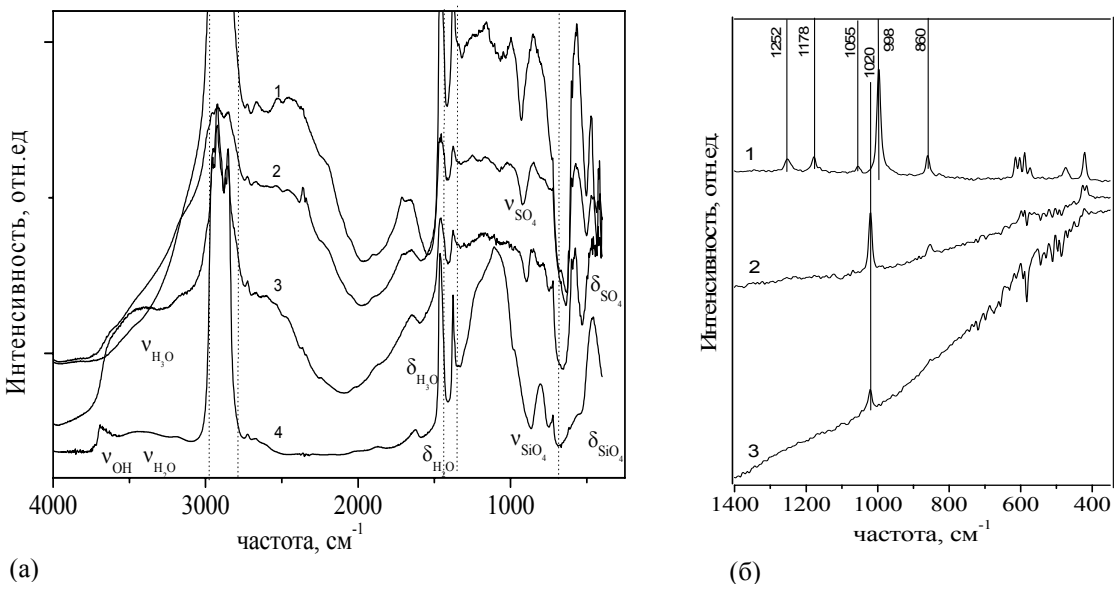


Рис. 6. ИК (а) и КР (б) спектры $CsHSO_4$ (1) и композитов $CsHSO_4$-$xSiO_2$ состава: *x*=0.2 (2); 0.7 (3) и диоксида кремния (4)

В процессе сорбции может иметь место и диспергирование сульфата. Показано, что аналогичный механизм образования имеет место и для других кислых солей щелочных металлов.

Спектры КР композитов (рис. 6б) отличаются от спектра $CsHSO_4$ уменьшением интенсивности линий с ростом *x*, уширением и появлением новой интенсивной линии 1020 см$^{-1}$, характерной для фазы II и относящейся к ν(S-O), вместо имевшейся в исходной $CsHSO_4$ - 998 см$^{-1}$, что также предполагает ослабление водородной связи, рост ориентационного беспорядка HSO_4^-- ионов при температурах ниже суперионного перехода и аморфизацию соли при *x*=0.7.

Структура и динамика SO_4-тетраэдров находятся в тесной связи с протонной проводимостью. Ослабление водородных связей в исследуемых системах предполагает, что наряду с увеличением концентрации носителей на интерфейсе

имеет место увеличение подвижности протонов.

Данные ДСК подтверждают увеличение содержания аморфной фазы с ростом доли кремнезема в композитах. В исходной соли два эндоэффекта при 414 и 485 К соответствуют суперионному фазовому переходу и плавлению (с энтальпиями 6 и 9.7 кДж/моль) (рис. 7). С ростом содержания SiO_2 наблюдается значитель-но более интенсивное снижение энтальпий плавления и фазового перехода, чем изменение массовой доли соли в композите: при x=0.5 (80 масс.% $CsHSO_4$) - в ~4 раза; при x=0.8 (47 масс.%) – эндоэффекты практически исчезают.

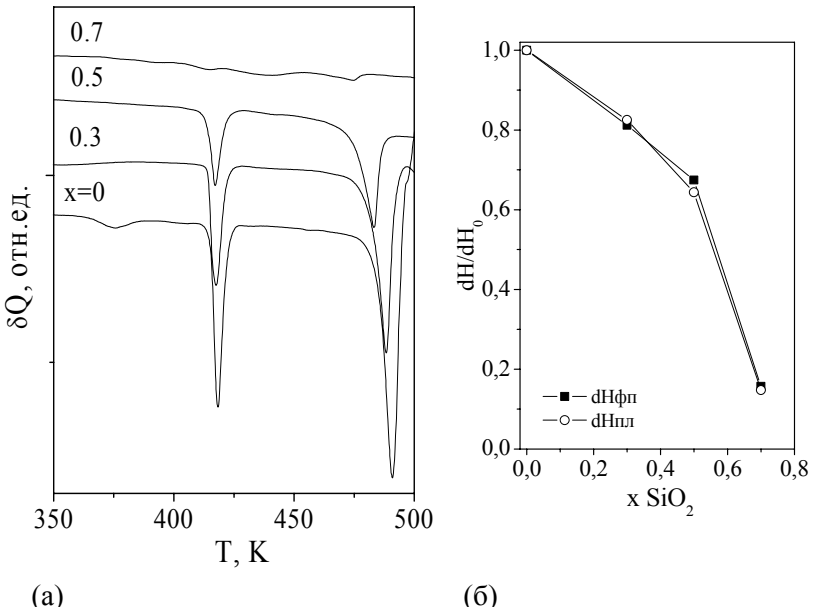


Рис. 7. Данные ДСК $(1-x)CsHSO_4$-$xSiO_2$ (а) и относительное изменение энтальпий фазового перехода и плавления в зависимости от содержания SiO_2 (б) ($S_{уд}$= 300 м^2/г).

Химическая природа оксида, его кислотно-основные свойства, безусловно, могут существенно влиять на характеристики композитов на основе кислых солей. С этой целью были исследованы системы $(1-x)CsHSO_4$-xA, (A = SiO_2, TiO_2, Al_2O_3) с близкими величинами удельной поверхности оксидов (~100 м^2/г). Обнаружен рост НТ проводимости при введении высокодисперсных оксидов титана и алюминия (рис. 8). При x≤0.2 проводимость композитов на основе различных оксидов возрастает и имеет близкие величины, однако с ростом содержания оксида и уменьшением толщины слоя нанесенной соли проводимость композитов различается более чем на порядок. Максимальная величина НТ проводимости композитов, превышающая индивидуальный $CsHSO_4$ на 1–3.5 порядка, наблюдается при x=0.7 и увеличивается в последовательности Al_2O_3<TiO_2<SiO_2. Высокотемпературная электропроводность значительно уменьшается в системах на основе TiO_2 и Al_2O_3. При увеличении основности оксида (SiO_2→Al_2O_3, SiO_2→TiO_2) и росте его содержания становится возможным не только сильное интерфейсное, но и химическое взаимодействие оксида с кислой солью с образованием низкопроводящих фаз на межфазной границе. Данные РФА, действительно, свидетельствуют о появлении в композитах на основе TiO_2 при x>0.5 наряду с исходной новых фаз. В системах с Al_2O_3 при x=0.5 на рентгенограммах присутствуют в основном рефлексы новой фазы. Механизм взаимодействия в этих системах аналогичен $CsHSO_4$-SiO_2 и включает стадию сорбции протонов OH-группами, локализованными на Al_2O_3, имеющего более основный

характер, что приводит к химическому взаимодействию и термической нестабильности системы, особенно при развитой поверхности Al_2O_3. Показано, что системы на основе диоксида титана, модифицированного введением дополнительных центров $SO_4^{2,-}$ проявляют стабильные значения электропроводности в высокотемпературной фазе, что подтверждает значительное влияние кислотности поверхности TiO_2 на формирование протонных композитов.

Таким образом, химическая природа оксида и его кислотно – основные характеристики играют определяющую роль в свойствах композитов на основе кислых солей. Показано, что диоксид кремния является эффективной инертной матрицей для гидросульфатов щелочных металлов.

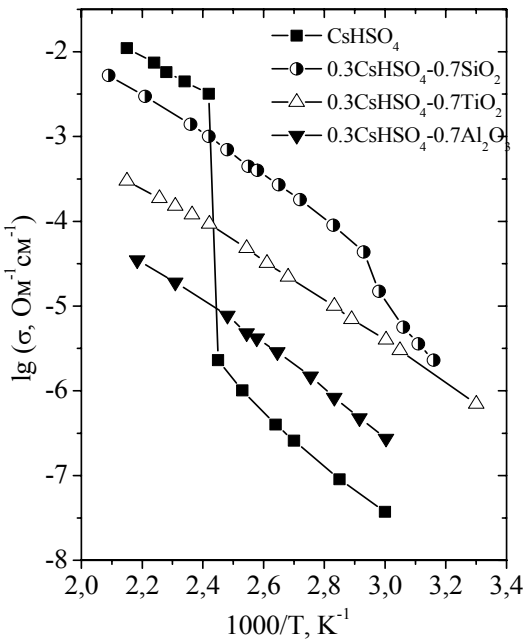


Рис. 8. Температурные зависимости проводимости *0.3CsHSO₄-0.7A* (*A=SiO₂, TiO₂, Al₂O₃*, $S_{уд}$=100, 120, 70 м^2/г, соответственно)

Для диоксида кремния возможно изменение размеров зерен и пор и характера их распределения в широких пределах. С целью определения влияния морфологии диоксида кремния были проведены детальные исследования композитов в широкой области составов и температур с использованием набора кремнеземов, различающихся как величиной удельной поверхности ($S_{уд}$= 13-580 м^2/г), размером пор ($R_{пор}$= 14-1000 Å), так и характером их распределения по размерам (табл. 1). Обнаружено, что изменение кислотности поверхности при изменении pH от 7 до 3.7 не изменяет транспортных характеристик композитов различных составов. Показано отсутствие корреляции между величиной проводимости композитов и удельной поверхностью SiO_2 с неоднородным характером распределения пор. Более того, проводимость систем с неоднороднопористыми матрицами ниже проводимости композитов на основе однороднопористых SiO_2 на ~1–1.5 порядка при близких величинах удельной поверхности (300 м^2/г), что связано с неоднородностью распределения соли, различным размером ее частиц и степенью их разупорядочения. В дальнейшей работе использовались только однороднопористые диоксиды кремния.

Проводимость всех систем с однороднопористыми SiO_2 увеличивается с ростом x и проходит через максимум при x= 0.5-0.7, за исключением композитов с крупнопористым кремнеземом R1000, однако значения электропроводности систем с более высокодисперсными кремнеземами ниже (рис. 9). В системах $(1-x)RbHSO_4$-$xSiO_2$ аналогичная зависимость с максимумом при x=0.5-0.7 имеет место в случае диоксида кремния с размером пор 35 Å, тогда как в композитах на основе

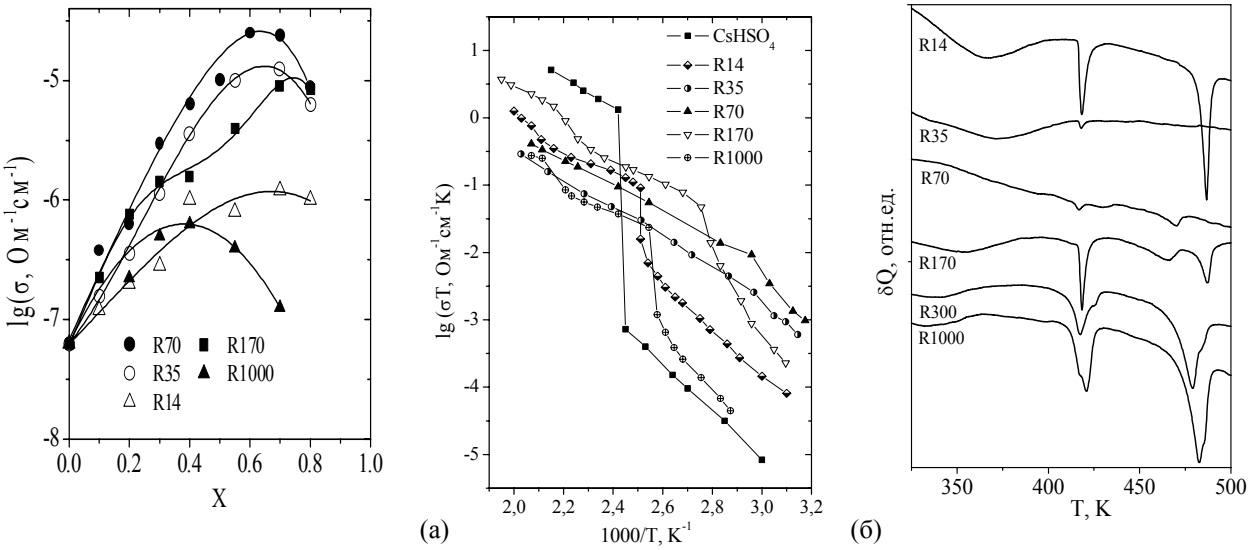


Рис. 9. Зависимости изотерм проводимости $CsHSO_4$-SiO_2 с различными кремнеземами от состава (T=348 К)

Рис. 10. Температурные зависимости проводимости (а) и данные ДСК (б) композитов $0.3CsHSO_4$-$0.7SiO_2$ на основе различных кремнеземов

кремнезема с $R_{пор}$= 170 Å наблюдается два максимума: при x=0.2-0.3 и x=0.7, что связано с наличием двух высокопроводящих состояний $RbHSO_4$.

Сравнение рентгенограмм композитов $0.3CsHSO_4$-$0.7SiO_2$ на основе различных кремнеземов показало снижение интенсивностей рефлексов $CsHSO_4$ и их уширение, однако, наиболее существенные изменения имели место для систем с размером пор SiO_2 35-70 Å, где в области основных рефлексов соли появляются гало. При уменьшении размера пор до 14 Å и росте удельной поверхности SiO_2 (580 м^2/г) интенсивности рефлексов соли, напротив, возрастали.

Аналогично, эндоэффекты энтальпии плавления и фазового перехода $CsHSO_4$ практически исчезают в композитах с размером пор SiO_2 35-70 Å. В композитах с большими размерами пор (170-1000 Å) появляются дополнительные эндоэффекты вблизи температур фазового перехода и плавления $CsHSO_4$, связанные с появлением мелкокристаллического состояния соли (рис. 10б). Температурные зависимости проводимости композитов на основе различных кремнеземов существенно различаются (рис. 10а). Аналогичный эффект наблюдается в композитах на основе $RbHSO_4$ (рис. 11).

Скачок проводимости при фазовом переходе практически исчезает в системах $0.3CsHSO_4$-$0.7SiO_2$ на основе диоксида кремния с размером пор 35-70 Å, но остается, хотя и существенно уменьшается, в остальных композитах. Имеет место снижение температуры фазового перехода $CsHSO_4$, наиболее значительное для систем с R170 и R70 (ΔT~ 65-75 К). Энергия активации НТ проводимости близка для всех композитов (E_a~0.6 эВ), за исключением R170 (~0.95 эВ). Локализация $MHSO_4$ в мелких порах кремнезема приводит к стабилизации различных разупорядоченных состояний

ионной соли в зависимости от размера пор. На электронограммах *0.3CsHSO$_4$-0.7SiO$_2$* при $R_{пор}$=35-70 Å имеется гало, на электронно-микроскопических снимках видны однородные агрегаты, наблюдается стабилизация аморфной фазы *MHSO$_4$*. На электронограммах композитов на основе R14 и R170 наблюдаются как гало, так и рефлексы нанокристаллической *CsHSO$_4$*, а в случае R300 - и объемной HT фазы *CsHSO$_4$*. Размер частиц соли в композитах зависит от морфологии используемого *SiO$_2$* и сопоставим с размерами пор. В композитах на основе *SiO$_2$* с размером пор 170 Å проявляется бóльшая неоднородность частиц по размерам. В композитах на основе *SiO$_2$* с $R_{пор}$= 170-300 Å наряду с аморфной фазой происходит образование разупорядоченных кристаллических фаз с различными размерами кристаллитов, различающихся термодинамическими параметрами, и *CsHSO$_4$* в состоянии, близком исходному, в различных соотношениях. В системах на основе R14 с меньшим объемом пор (0.3 см^3/г), при условии полного заполнения, значительная доля соли остается "свободной" (при x=0.7 $V_{CsHSO4}/V_{пор}$~1.8); кроме того, часть каналов тонкопористого *SiO$_2$*, вероятно, недоступна и не заполнена, создавая неоднородное распределение соли и более низкие величины проводимости. Высокие значения электропроводности систем при x= 0.5-0.7 и $R_{пор}$= 35-70 Å обусловлены оптимальным сочетанием единого проводящего каркаса и аномальных свойств, характерных для диспергированных веществ.

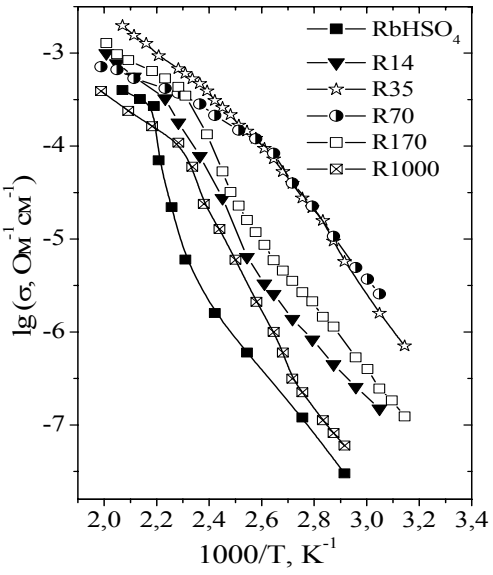


Рис. 11. Температурные зависимости проводимости *0.3RbHSO$_4$-0.7SiO$_2$* на основе различных кремнеземов

Данные РФА, ДСК и электронной микроскопии свидетельствуют о наличии в этих нанокомпозитах наряду с аморфным и/или нанокристаллическим значительного количества соли в состоянии близком к исходной фазе. При размере пор 1000 Å по мере удаления от интерфейса бóльшая часть ионной соли в композитах остается практически неизменной.

Анализ термодинамических параметров *0.3MHSO$_4$-0.7SiO$_2$ (M = Cs, Rb)* показал существование корреляции величины электропроводности композитов и доли разупорядоченной аморфной фазы с размерами пор кремнезема (рис. 12).

Проводимость систем возрастает с ростом удельной поверхности *SiO$_2$* при размере пор > 100 Å, но такая зависимость нарушается для нанокомпозитов при $R_{пор}$≤100 Å. Существует оптимальный размер пор *SiO$_2$*, в пределах 35-100 Å, соответствующий наибольшим изменениям транспортных, структурных и термодинамичес ких свойств соли. Этот диапазон сопоставим с областью размерных эффектов в

кластерах, тонких пленках, мелких порах инертного носителя, где обнаружены кардинальные изменения физико-химических свойств различных соединений. Экспериментальные данные систем с крупнодисперсными оксидами при малых их содержаниях описываются в рамках модели пространственного заряда, то в нанокомпозитах при малом размере частиц и пор практически весь объем ионной соли находится в области межфазного контакта с толщиной <30-70 Å, и пренебречь размерными эффектами уже нельзя. Высокие значения энергии адгезии и оптимальные для данного размера пор кристаллографические параметры ионных солей способствуют наличию размерного эффекта.

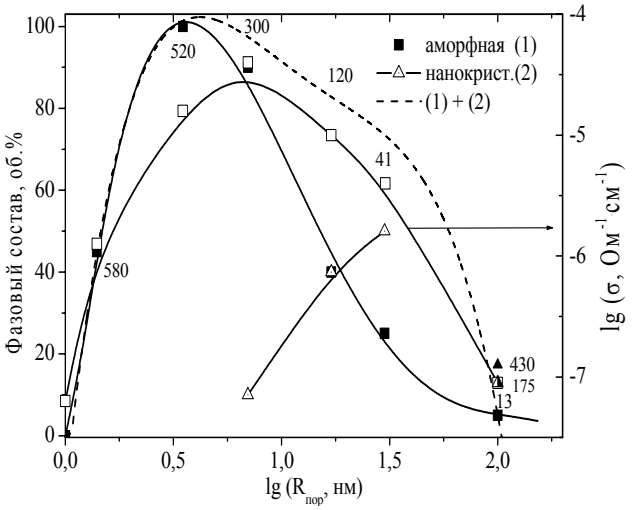


Рис. 12. Проводимость $0.3CsHSO_4$-$0.7SiO_2$ (T=348К) и объемные доли аморфной (1), нанокристаллической (2) и суммы фаз как функция размера пор SiO_2. Цифрами обозначены $S_{уд}$ SiO_2, м^2/г, треугольниками – системы с неоднороднопористым SiO_2

Обнаруженная впервые, корреляция существенна для понимания процессов разупорядочения, механизма электропроводности и фазообразования, морфологических особенностей нанокомпозитов и позволяет целенаправленно воздействовать на свойства поверхностных состояний ионных солей.

Было показано, что термическая устойчивость композитов изменяется и зависит от состава и типа используемого кремнезема. Термическая устойчивость соли в композитах составов x≤0.2 близка к индивидуальной соли. Композиты на основе R35 и R70, близких к полному заполнению пор, x=0.45-0.6 обладают повышенной термической устойчивостью и высокой проводимостью. Данные по проводимости, РФА и ИК спектроскопии свидетельствовали о неизменности характеристик после длительной изотермической выдержки (30 часов при 533 К), в то время как индивидуальная $CsHSO_4$ дегидратировала при ~490 К. Фазовый состав и транспортные свойства композитов различных составов также не изменялись при многократных (до 100 раз) охлаждениях и нагревах до 480 К.

Композитные системы аналогичных составов $(1-x)CsHSO_4$-xA, где $A=SiO_2$, TiO_2, в том числе и с различными по дисперсности кремнеземами, были изучены впоследствии японскими исследователями [12-14]. Были полностью подтверждены данные по влиянию состава и существованию $CsHSO_4$ в различных формах, причем показано, что релаксация аморфного состояния $CsHSO_4$ протекает крайне медленно.

Наряду с изменением фундаментальных структурных и термодинамических свойств изменяются и другие физико-химические свойства солей в композитах.

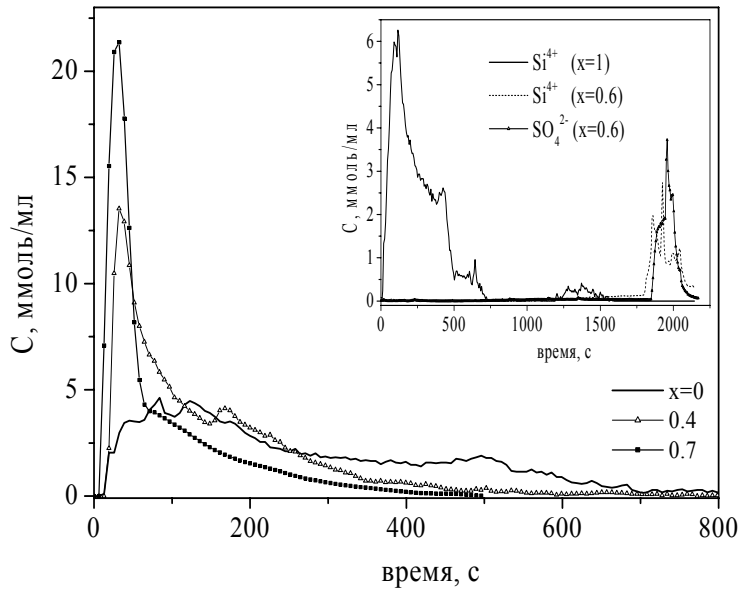


Рис. 13. Кинетические кривые дифференцирующего растворения $CsHSO_4$ и композитов различного состава ($S_{удSiO2}$=300 м^2/г)

Одним из таких свойств является скорость растворения соли в воде. Изучение кинетических особенностей растворения соли проводили методом дифференцирующего растворения. Обнаружено, что общий вид кривых растворения SO_4^{2-} ионов в композитах различного состава одинаков. Сравнительный анализ показал существенное различие в скоростях растворения SO_4^{2-} в индивидуальной соли и композитах $CsHSO_4$-SiO_2, а также наличие различных форм гидросульфата цезия в мелких порах SiO_2, связанных с реальной структурой и отличающихся скоростью растворения (рис. 13). Растворение ионов SO_4^{2-} в композитах зависело от состава, снижаясь с ростом доли диоксида кремния и происходило медленнее (в ~3-5 раз при x=0.6-0.7), чем индивидуальной $CsHSO_4$, несмотря на значительно меньший (до ~3 порядков величины) размер частиц соли в композитах. Анализ кривых дифференцирующего растворения SO_4^{2-} ионов позволяет выделить существование трех различных форм нанесенной соли в композитах, соотношение которых зависит от состава, причем имеется доля $CsHSO_4$ (~1.5-2%), более прочно связанная с поверхностью силикагеля. Что касается кинетики растворения ионов кремния, то, несмотря на подобие кривых растворения основной доли Si^{4+} с исходным SiO_2, в композитах выделяется большая доля более легко растворимых ионов кремния, в пределах 3-5% в зависимости от состава (вставка на рис. 13).

Данные метода дифференцирующего растворения подтвердили существование разупорядоченных фаз $CsHSO_4$, отличающихся термодинамическими параметрами, соотношение различных состояний соли существенно зависит от состава композита, что согласуется с результатами РФА, ДСК (рис. 5,7,10), электронной микроскопии высокого разрешения и проводимостью систем.

Таким образом, получены систематические данные по изменению фундаментальных свойств солей в композитах при изменении морфологии диоксида кремния и состава в широких пределах. Показано, что состояние и свойства солей существенно зависят как от состава композита, так и от характера распределения пор инертной матрицы, размера зерен и пор (так называемый размерный эффект).

<u>В четвертой главе</u> рассмотрено влияние близких по химической природе ионных солей различных групп семейства $M_nH_m(XO_4)_y$, проведен систематический анализ термодинамических и структурных свойств в композитах с матрицей из SiO_2; определена их взаимосвязь с транспортными свойствами. В семействе кислых солей щелочных металлов можно условно выделить три группы с общими структурными формулами: $MHXO_4$, $M_3H(XO_4)_2$ и MH_2RO_4, смешанные по анионам либо катионам соли и соединения, содержащие кристаллизационную воду $M_5H_3(XO_4)_4\ xH_2O$ и отличающиеся не только типом кристаллической структуры, но и энергией и мерностью сетки водородных связей и транспортными и термодинамическими характеристиками.

В композитах подгруппы $MHSO_4$ *(M=Cs, Rb, K, Na)* с ростом содержания диоксида кремния наблюдается увеличение низкотемпературной проводимости на 0.5-3.5 порядка в зависимости от типа соли и состава (рис. 14). В композитах одинакового состава проводимость увеличивается в ряду $KHSO_4 < RbHSO_4 < CsHSO_4$, что коррелирует с проводимостью исходных солей. Композиты $(1-x)MHSO_4\text{-}xSiO_2$ *(M=Cs, Rb)* существуют во всей исследованной области составов. В композитах на основе гидросульфата рубидия поверхностное взаимодействие между компонентами приводит к текстурированию соли на поверхности оксида при высоких содержаниях SiO_2 (x=0.8-0.9). Для композитов с гидросульфатом калия наблюдается химическое взаимодействие и образование новой фазы (вероятно, одной из разновидностей силикатов калия), а при x>0.3 не происходит дальнейшего роста проводимости.

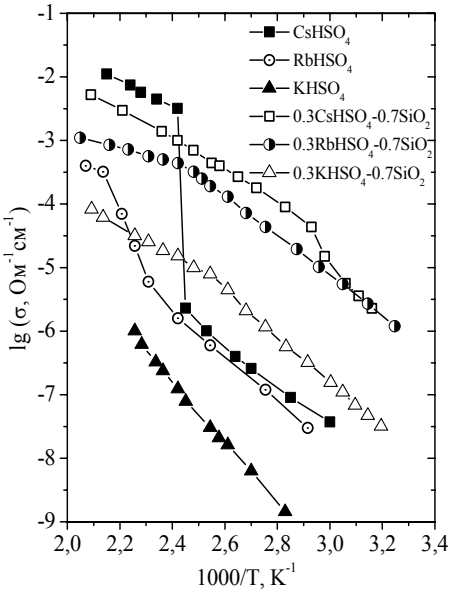


Рис. 14. Зависимости проводимости $MHSO_4$ *(M = Cs, Rb, K)* и композитов $0.3MHSO_4\text{-}0.7SiO_2$ на их основе ($S_{уд\ SiO2}$=120 м^2/г)

Характерной особенностью соединений семейства $M_3H(XO_4)_2$ является структурное подобие высоко- (*R-3m*) и низкотемпературной фаз (*A2/a*). В НТ фазе тетраэдры соединены водородными связями в димеры, и в образовании водородной связи участвует один из четырех атомов кислорода. В структуре ВТ тригональной фазы слои щелочного металла чередуются со слоями металла с тетраэдрами AO_4^-. Двумерная разупорядоченная система водородных связей представляет набор плоских гексагональных сеток, перпендикулярных [001], что и определяет значительную анизотропию проводимости соединений (σ_a/σ_c = 15-60) [3].

В аммонийной соли $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ имеется дополнительный ориентационный беспорядок катионов NH_4^+, ответственных за многочисленные НТ фазовые переходы, и проводимость НТ фазы выше, чем $CsHSO_4$. На рис. 15 представлены температурные

зависимости проводимости композитов $(NH_4)_3H(SO_4)_2$-SiO_2 и индивидуальной соли. В силу анизотропии проводимость поликристаллов существенно выше монокристаллических образцов $(NH_4)_3H(SO_4)_2$.

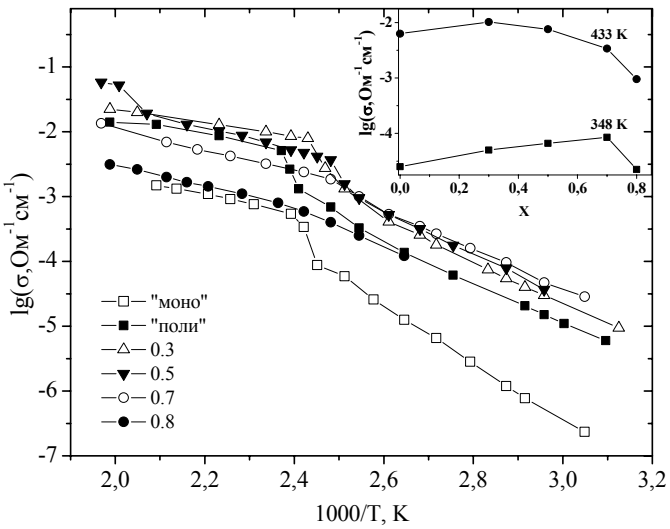


Рис. 15. Температурные зависимости проводимости $(1-x)(NH_4)_3H(SO_4)_2$-$xSiO_2$ различного состава ($S_{уд}$=300 м^2/г) и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$: монокристалл (вдоль "а") и поликристаллические образцы; вставка - изотерма проводимости от состава

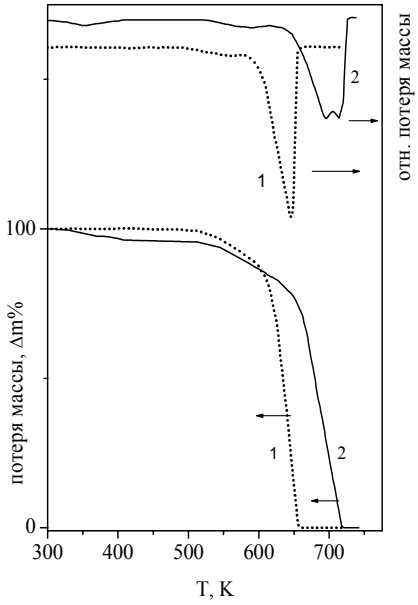


Рис. 16. Данные ТГА $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ (1) и композита x=0.6 (2) (5 град/мин)

Введение диоксида кремния приводит к дальнейшему росту проводимости в НТ области. В отличие от $CsHSO_4$-SiO_2, зависимость σ(x) имеет слабый максимум: σ_{max}/σ_o = 5-6 при x=0.5-0.7 (20-40 об.% SiO_2). Наблюдается небольшое снижение температуры суперионного фазового перехода (~20 K) и исчезновение скачка проводимости при $x \geq 0.7$. Энтальпии суперионного фазового перехода и плавления (414 и 505 K) $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ в композитах снижаются с ростом доли SiO_2 ($x \leq 0.5$) не столь резко, как в $CsHSO_4$, и лишь при x=0.7-0.8 эндоэффекты уменьшаются практически до нуля. В этой системе относительное изменение термодинамических и структурных свойств при x<0.5 хорошо коррелирует с содержанием соли в композите и рост проводимости связан, наиболее вероятно, с возникновением области пространственного заряда. При увеличении доли кремнезема ($x \geq 0.7$) толщина слоя соли может составлять < 30Å, возможны дальнейшее ее разупорядочение и частичная аморфизация при дополнительном связывании протонов NH_4^+ с силанольными группами диоксида кремния; на рентгенограммах при x=0.8 проявляется слабо выраженное гало. Термическая стабильность соли в композите увеличивается вследствие свойств оксидной матрицы и изменения характера водородных связей. Наблюдается повышение температуры разложения соли (по реакции 1) в пределах 50 K (рис. 16).

$$(NH_4)_3H(SO_4)_2 \rightarrow 3NH_3 + 2SO_3 + 2H_2O \qquad (1)$$

В композите заметно изменяется и кинетика выделения газов; процесс термического разложения протекает в две стадии, вторая из которых связана с адсорбцией продуктов реакции, в частности, аммиака, на SiO_2.

Таким образом, рост проводимости $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ (II) связан с диспергированием соли (x<0.5) и образованием разупорядоченного слоя на интерфейсе (x>0.7-0.8), который может быть описан в соответствии с теорией перколяции.

Для соединения $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot yH_2O$ (*PCTS*) с двумерной сеткой водородных связей, в отличие от других гидросульфатов данного семейства, характерно наличие структурной воды, причем у ≤ 1. НТ фаза *PCTS* гексагональная ($P6_3/mmc$) (рис. 17) [4].

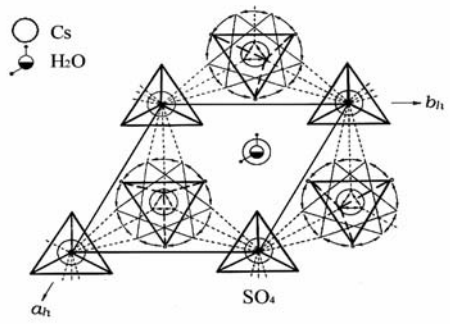


Рис. 17. Схематическое представление структуры $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot H_2O$ (проекция на плоскость (001))

Стехиометрическая по воде соль (y=1), является термически и химически нестабильной в состоянии с динамически разупорядоченной сеткой водородных связей и при нагревании выше температуры фазового перехода частично теряет воду. Для этой соли характерна необычная зависимость проводимости от содержания структурной воды: при y= 1 при T > 260 К стабилизируется слабо проводящая упорядоченная фаза ($10^{-11} \leq \sigma \leq 10^{-8}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$), тогда как частичная потеря воды приводит к стабилизации высокопроводящей разупорядоченной фазы ($10^{-6} \leq \sigma \leq 10^{-2}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$), что означает, что перенос заряда осуществляется за счет кислых протонов. В *PCTS* наблюдается суперионный фазовый переход при 414 К с увеличением проводимости на 2 порядка и изменением энергии активации от 0.9 до 0.4 и эВ (рис. 18). При последующем охлаждении ярко выраженный скачок проводимости значительно уменьшается и размывается ($T_{ф.п.}$ = 360 - 430 К), НТ проводимость существенно увеличивается. В работе показано, что переход $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot yH_2O$ в разупорядоченное состояние является обратимым и характеризуется замедленной скоростью обратного перехода в упорядоченное состояние. Проводимость ВТ фазы ниже, чем $CsHSO_4$, что связано с меньшей концентрацией протонов соли. Данные РФА показывают изменение структуры соли после прогрева до температур выше суперионного перехода и дальнейшее снижение интенсивности рефлексов в композитах (рис. 18). Необычные свойства соли обусловливают транспортные характеристики композитов; наблюдается небольшой рост проводимости, σ_{max}/σ_o=3 вплоть до x=0.7, в сравнении с *PCTS* в частично разупорядоченном состоянии, и значительное снижение температуры фазового перехода (до 330 - 350 К). При увеличении доли кремнезема до x=0.8 (26.7 об.%) проводимость снижается вследствие эффекта перколяции всем температурном диапазоне, энергии активации ~0.5 эВ.

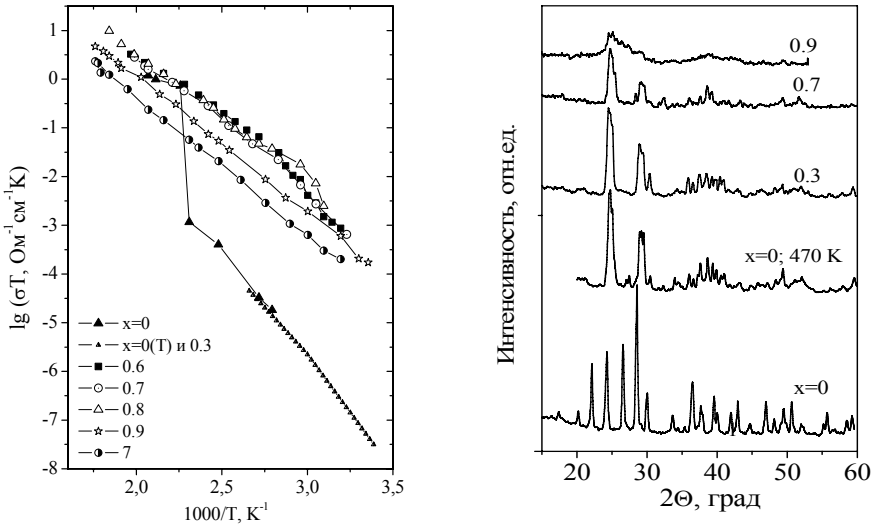


Рис. 18. Температурные зависимости проводимости и рентгенограммы (CuK_α-излучение) исходной соли и композитов $(1\text{-}x)Cs_5H_3(SO_4)_4\text{-}xSiO_2$ различного состава

Соответственно этому, энтальпии плавления и фазового перехода *PCTS* в композитах снижаются, становятся близкими для всех составов и разупорядоченной исходной соли, что подтверждает общность природы разупорядоченного состояния с долей аморфизации исходной соли и композитов и обусловливает невысокий рост проводимости. Системы $(1\text{-}x)Cs_5H_3(SO_4)_4{\cdot}yH_2O\text{-}xSiO_2$ характеризуются стабилизацией разупорядоченного состояния, подобного чистой соли, высокой протонной проводимостью при 370–530 К, повышенной термической устойчивостью среди гидросульфатных систем, которая зависит от состава и не изменяется при изотермической выдержке при 530 К (x=0.7, 100 часов). Для данной системы проводимость слабо зависит от доли гетерогенной добавки при $x \leq 0.7$ и пористой структуры оксида, что связано с особенностями кристаллической структуры *PCTS* и морфологией композитов.

Смешанная соль $Cs_3(HSO_4)_2H_2PO_4$ имеет трехмерную сетку водородных связей, и фосфатная группа полностью “насыщена” четырьмя водородными связями, что существенно отличается от основных членов ряда $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4 [5]. *Н*аличие тетраэдров разного сорта с различной энергией *P-O-H и S-O-H* связей и трехмерной сетки водородных связей обуславливает большую вероятность перескока протона и его повышенную подвижность, что в сочетании с повышенной концентрацией протонов дает высокие величины НТ проводимости соли.

В данном соединении наблюдается суперионный переход при 410 К с изменением проводимости на 2 порядка и энергией активации ~0.28 и 0.76 эВ в ВТ- и НТ области (рис. 19). Введение диоксида кремния ($S_{уд}$ = 300-520 м^2/г) приводит к росту проводимости при низких температурах на порядок величины и сглаживанию фазового перехода, сдвигая его в НТ область. Изотерма проводимости композитов

при T=353 К имеет ярко выраженный максимум при 10-50 об.% SiO_2, и проводимость остается выше исходной соли вплоть до 55 об.% SiO_2 вследствие высоких значений энергии адгезии. Аналогично $CsHSO_4$-SiO_2, интенсивности рефлексов НТ фазы на рентгенограммах снижаются и уширяются с ростом x, появляется слабое гало, связанное с частичной или полной аморфизацией соли, и состояние соли изменяется от разупорядоченной фазы на интерфейсе до аморфной. Толщина слоя соли при равномерном распределении по поверхности оксида (300 м^2/г, x=0.7-0.8) может составлять ~30-50Å, что близко к параметру ячейки (a~19.546 Å), и свойства наноразмерных слоев существенно отличаются от объемных фаз.

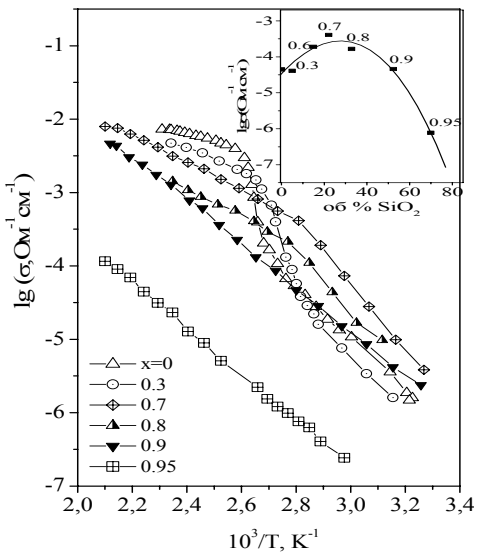


Рис. 19. Температурные зависимости и изотерма проводимости $(1\text{-}x)Cs_3(HSO_4)_2H_2PO_4$-$xSiO_2$ от состава; цифрами на рис. обозначены мольные доли.

Таким образом, электролиты $(1\text{-}x)Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$-$xSiO_2$ (x=0-0.95) характеризуются наиболее высокой протонной проводимостью ~10^{-4} - 10^{-2} Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ при 330-470 К среди исследованных систем вследствие большей степени разупорядочения индивидуальной соли. Транспортные и структурные характеристики не изменяются при многократных термических циклированиях (>100 циклов при температурах 300-470 К), однако интервал стабильности ограничен температурой 470-480 К.

CsH_2PO_4 является одним из наиболее высокопроводящих соединений семейства (~6·10^{-2} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ при T≈ 530 К) с наибольшей температурой плавления (618 К). Низкотемпературная фаза – моноклинная $(P2_1/m)$, характеризуется двумерной сеткой сильных водородных связей (рис. 20) [6,7], и в образовании водородных связей участвуют все ионы кислорода. Соединение претерпевает фазовый переход в ВТ суперионную кубическую фазу при 503 К [8]. Однако температурный диапазон существования суперионной фазы при нормальных условиях ограничен, вследствие дегидратации соли, и возрастает при повышении содержания паров воды до 30 мол%.

Введение диоксида кремния различной морфологии показало, что транспортные свойства CsH_2PO_4-SiO_2 в НТ области не зависят однозначно от величины удельной поверхности SiO_2 при ее изменении в широких пределах (13 - 520 м^2/г) и содержания паров воды ~1-10 моль%; в ВТ области композиты с более высокодисперсными системами имели пониженную проводимость в сравнении с исходным CsH_2PO_4 (рис. 21). В отличие от композитов на основе гидросульфатов, увеличение содержания диоксида кремния способствует ускорению процесса

дегидратации соли вследствие ее диспергирования, образованию $Cs_2H_2P_2O_7$ (данные РФА и ИК спектроскопии) и низким величинам проводимости. Это связано с более высокими температурами суперионной фазы и структурными особенностями CsH_2PO_4.

Кислотно-основные свойства поверхности кремнезема определяются наличием и концентрацией силанольных и протонных групп и могут существенно влиять на энергию адгезии соли и ее химическое взаимодействие с матрицей. Модифицирование диоксида кремния введением кислых центров, таких как H_3PO_4 и $CsHSO_4$, позволило создать наиболее оптимальную матрицу для CsH_2PO_4.

В композитах, полученных на основе кремнезема, модифицированного нанесением гидросульфата цезия (x=0.7), наблюдался значительный рост проводимости при температурах ниже суперионного перехода уже при малых содержаниях добавки, x=0.3; при $x \geq 0.4$ скачок НТ проводимости при фазовом переходе практически исчезал (рис. 22). Как было показано ранее, диоксид кремния является инертной матрицей для $CsHSO_4$, и ее проводимость не превышала ~$3 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ в исследованном диапазоне температур. Значения энергии активации при x=0.3-0.7 составляли ~ 0.33 эВ в ВТ области и ~ 0.6-0.7 эВ – в низкотемпературной. НТ проводимость имеет максимум при x=0.3-0.7 (~5-20 об.% SiO_2), ВТ проводимость снижается при $x \geq 0.6$. Рентгенограммы композитов соответствуют структуре CsH_2PO_4 в НТ фазе при составе x=0.3; с ростом x до 0.5 на фоне CsH_2PO_4 проявляются

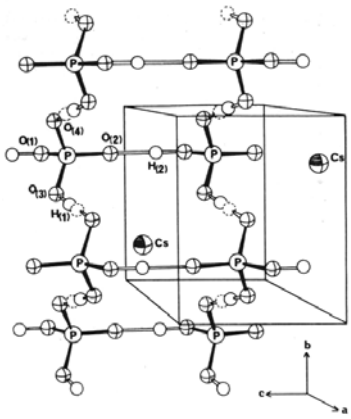


Рис. 20. Схематическое представление кристаллической структуры CsH_2PO_4

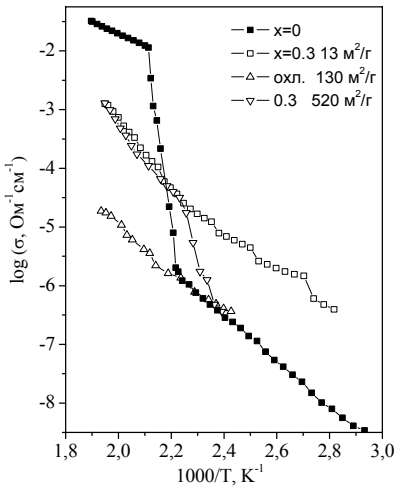


Рис. 21. Температурные зависимости проводимости $0.7CsH_2PO_4$-$0.3SiO_2$ с различными SiO_2

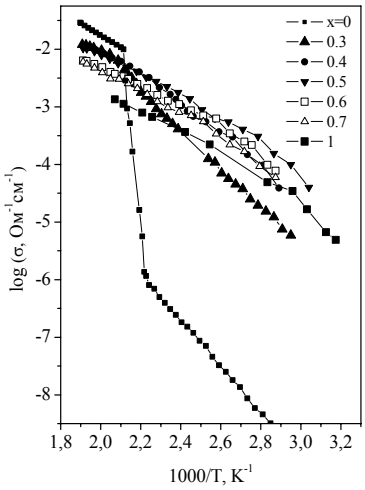


Рис. 22. Температурные зависимости проводимости CsH_2PO_4-SiO_2 с SiO_2, модифицированным $CsHSO_4$

рефлексы, характерные для $CsHSO_4$ со снижением их интенсивности. Данные РФА и ИК-спектроскопии свидетельствуют об отсутствии взаимодействия с матрицей, суперпозиции фаз и вероятном существовании твердых растворов с ростом x.

Энтальпии фазовых переходов снижаются, и при x=0.7 эндоэффекты практически исчезают (рис. 23). Показано, что системы обладают термической устойчивостью при температурах ~480 К при содержании паров воды ~1.5 моль%.

В CsH_2PO_4-SiO_2 с кремнеземом, модифицированным H_3PO_4 и прогретым при 620 К, фазовый состав композитах соответствовал НТ фазе CsH_2PO_4 вплоть до x=0.5. В этих системах наблюдалось увеличение НТ проводимости, более чем на 3 порядка, в сравнении с CsH_2PO_4 с исчезновением скачка проводимости при фазовом переходе (рис. 24). Энергия активации проводимости составляла 0.34 и 0.8 эВ в ВТ и НТ области, соответственно. Проводимость матрицы не превышала ~$2\cdot10^{-6}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ при исследуемых температурах. Аналогично, энтальпия суперионного перехода CsH_2PO_4 в композитах уменьшалась с ростом x, и при x=0.5-0.7 эндоэффекты практически исчезали. Системы обладают высокими значениями проводимости (~10^{-2} $Ом^{-1}см^{-1}$), которые не изменялись при изотермической выдержке в течение 8 часов при T=493 К при содержании ~3-4 моль% H_2O в воздухе.

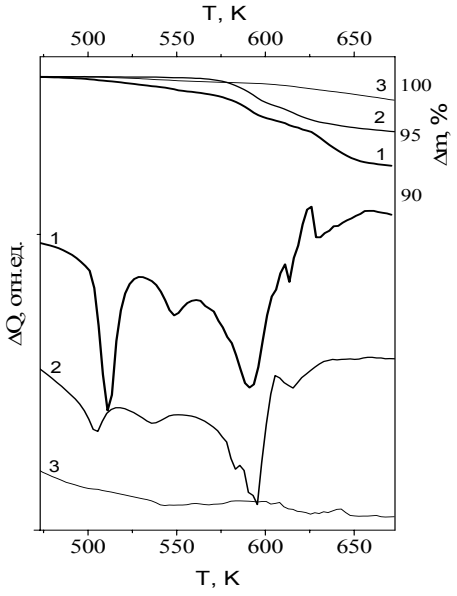
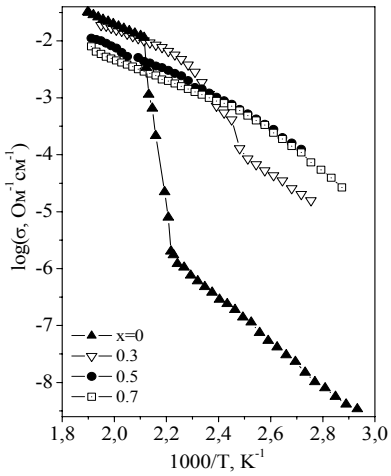
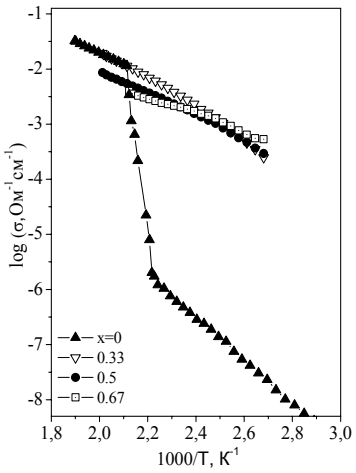
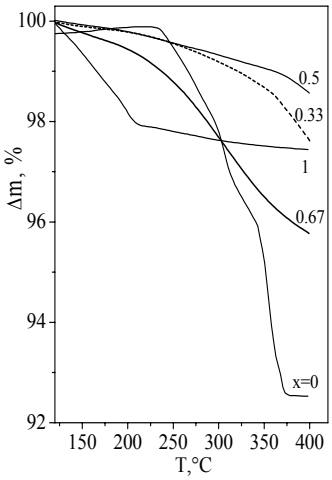


Рис. 23. Данные ДТГ и ДСК композитов CsH_2PO_4-SiO_2 с SiO_2, модифицированным $CsHSO_4$ (5град/мин)







(а) (б)

Рис. 24. Температурные зависимости проводимости $(1-x)CsH_2PO_4$-$xSiO_2$ с SiO_2, модифицированным H_3PO_4, различных составов

Рис. 25. Температурные зависимости проводимости при 5 моль% H_2O (а) и данные ДТГ (б) композитов на основе CsH_2PO_4 и силикофосфатов (5 град/мин)

При дальнейшем прогреве диоксида кремния, модифицированного фосфорной кислотой при 970 К, происходило образование смеси силикофосфатов кремния $Si_3(PO_4)_4$, $Si_5P_6O_{25}$. В композитах данного типа наблюдалась аморфизация соли уже при малых содержаниях добавки, x=0.3. НТ проводимость композитов существенно превышала таковую для исходной соли, но, в отличие от других систем, существенно зависела от влажности. При содержании ~5 моль% H_2O в воздухе общий вид температурной зависимости проводимости изменялся, имел неаррениусовский характер с более низкой энергией активации ~0.4-0.56 эВ в НТ области, а проводимость композитов возрастала и становилась сравнимой для различных исследуемых составов, x=0.3-0.7 (рис. 25а). Это означает иной механизм проводимости в этих системах, при котором перенос осуществляется с участием протонированных центров, адсорбированных на границах зерен фосфатов кремния и интерфейсе с нанесенной солью. Синтезированные системы сравнимы с появившимися литературными данными [15,16], но получены при существенно меньшей влажности (4-5 моль% в сравнении с 30 моль% H_2O) и термически устойчивы до 480-500 К (рис. 25б). Однако отметим, что даже в условиях с более низким содержанием паров воды матрица из силикофосфатов и композиты на ее основе имеют высокую степень гигроскопичности и представляется менее технологичной.

Показано, что для большинства кислых солей (за исключением систем на основе CsH_2PO_4) диоксид кремния является уникальной инертной матрицей для высокопроводящих систем в широком температурном диапазоне со значительным изменением термодинамических характеристик. Рост НТ протонной проводимости при наличии максимума, а также значительное снижение температуры суперионного перехода является общим эффектом. НТ проводимость достигает значений ~ 10^{-4}-$2\cdot10^{-2}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ при 320-475 К. Величина протонной проводимости, ее относительное изменение, степень разупорядочения солей и области термической устойчивости различны в исследованных композитных системах и определяются структурными особенностями индивидуальных соединений и их физико-химическими свойствами.

Для композитов CsH_2PO_4-SiO_2 показана значимость фактора кислотности поверхности диоксида кремния, и его модифицирование позволило получить системы со значительно более высокой проводимостью в среднетемпературной области в условиях невысокой влажности. Если для композитов на основе кислых сульфатов ярко выражен эффект влияния морфологии и размера пор гетерогенного компонента, то для систем с CsH_2PO_4 величина удельной поверхности SiO_2 не является определяющей.

Наряду с изменением транспортных и термических свойств было обнаружено, что механическая прочность композитных систем превышает таковую индивидуальной соли в 3-5 раз. Давление разрушения образцов в направлении, перпендикулярном оси прессования, составляло ~1500 кг/см^2, зависело от состава и

имело неярко выраженный максимум для x=0.4-0.6. После 10 и 20-кратных термических циклирований механическая прочность увеличивалась в 1.5-2 раза вследствие дальнейшего спекания и уплотнения частиц.

Показано, что композиты с относительной плотностью ~92-97% отличаются низкой газопроницаемостью по водороду как при комнатной температуре ($8\cdot10^{-15}$ $м^2$/с*Па), так и при T=460 К ($2.7\cdot10^{-14}$ $м^2$/с*Па), что значительно ниже, чем в исходной соли. При этом газопроницаемость мембран зависела от толщины и плотности образцов; в частности, при относительной плотности ≤ 80-90% наблюдается рост газопроницаемости по водороду на порядки величин. Повышение механической прочности и снижение газопроницаемости по водороду связано как с высокой адгезией, пластичностью кислых солей и изменением их термодинамических свойств в композитах, так и со свойствами оксидной матрицы.

Высокая протонная проводимость в широком интервале температур, отсутствие фазовых переходов, повышенная механическая прочность, термическая стабильность и низкая газопроницаемость композиционных электролитов делает их весьма перспективными материалами для использования в различных электрохимических устройствах, в том числе, среднетемпературных топливных элементах.

<u>В пятой главе</u> представлены результаты первых исследований твердотельных водород - воздушных топливных элементов (ТЭ) с синтезированными протонными мембранами и рассматриваются научные подходы создания эффективных элементов нового типа, работающих при температурах 430–520 К. Большой интерес к твердотельным топливным элементам, как альтернативному способу получения электроэнергии, обусловлен их высокой эффективностью и низким уровнем загрязнения окружающей среды**.**

Исследования модельных ТЭ в атмосфере H_2 / воздух были проведены с мембраной из $CsHSO_4$, композитов $CsHSO_4$-SiO_2 при T=433 К и CsH_2PO_4-SiO_2 при T=450-505 К. Определены оптимальные составы электролитов, газопроницаемость мембран по водороду в зависимости от состава и морфологических особенностей диоксида кремния, диапазоны химической и термической стабильности композитов в условиях работы топливного элемента при различных парциальных давлениях паров воды, водорода и кислорода. Были апробированы различные способы нанесения электродов, как непосредственно на мембрану, так и на высокопористые гидрофобизированные углеродные носители с развитой поверхностью (типа Ballard, Toray, E-TEK) для создания эффективных гетероконтактов и подвода газа. Электроды наносились различными методами: в виде проводящих паст, впрессованых электродов, полученных плазменным напылением (совместно с МАТИ, г Москва) и лазерной абляцией (совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт- Петербург). Были определены электрокаталитически активные электродные композиции из подгруппы платиновых металлов, совместимые с протонными мембранами в водороде. Из

используемых электродных композиций аноды из палладия отличались наибольшей каталитической активностью [17].

Была впервые подтверждена принципиальная возможность использования протонных композитов на основе гидросульфатов и дигидрофосфатов в качестве мембраны среднетемпературного топливного элемента, однако, в силу ряда технологических сложностей их характеристики были невысоки. Максимальная мощность топливного элемента с мембранами из $CsHSO_4$-SiO_2 и CsH_2PO_4–SiO_2 составляла ~15 и 17 мВт/см^2, соответственно, при напряжении 0.6 В (рис. 26). Показано, что в процессе работы ТЭ сопротивление электролита не изменяется. Снижение электрохимических характеристик ТЭ в большей степени определяется катодной поляризацией, процессом ионизации кислорода. Кроме того, диффузионные затруднения, связанные со стадией массопереноса воды, образующейся в результате катодной реакции, вызывают нарушение межфазной границы катод - электролит.

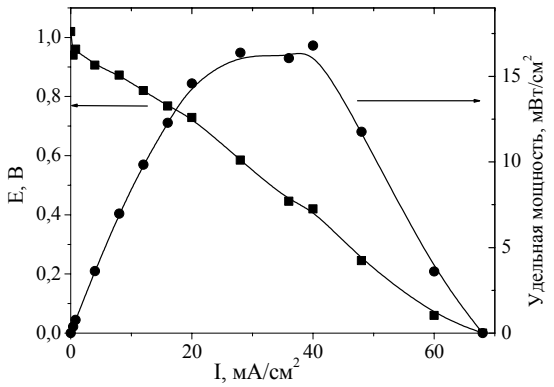


Рис. 26. Вольт-амперные характеристики ТЭ с мембраной CsH_2PO_4–(SiO_2-$CsHSO_4$), T=480 К

В заключение главы проанализированы основные факторы, определяющие эффективность работы среднетемпературного ТЭ с мембраной из протонных композитов, и пути дальнейшего улучшения электрохимических характеристик, к которым относится снижение толщины электролита, усовершенствование состава электродных композиций и технологии их нанесения на высокопористые носители с развитой поверхностью.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия синтеза и впервые получены новые композиционные электролиты с высокой протонной проводимостью ~10^{-2} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ в области температур 150-250°C на основе кислых солей щелочных металлов семейства $M_nH_m(XO_4)_p$: $MHSO_4$ (M=Cs, Rb, K), $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot H_2O$, $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, CsH_2PO_4 и высокодисперсных оксидов.
2. Обнаружено, что гетерогенное допирование солей $M_nH_m(SO_4)_p$ приводит к значительным изменениям их транспортных, структурных и термодинамических свойств в зависимости от концентрации добавки: наблюдаются увеличение низкотемпературной проводимости на 0.5-3.5 порядка, наличие максимума проводимости при 30-50 об.% оксида, снижение температур и уменьшение

энтальпий фазовых переходов, включая плавление, рост термической устойчивости и структурное разупорядочение.

3. Показано, что свойства композитов $(1-x)CsHSO_4$-xA ($A= SiO_2, TiO_2, Al_2O_3$) зависят от основности оксида, используемого в качестве гетерогенной добавки. В композитах, содержащих оксиды TiO_2 и Al_2O_3, в зависимости от их дисперсности и концентрации, возможно химическое взаимодействие между компонентами, которое оказывает влияние на проводимость и термическую устойчивость композитов. Показано, что для гидросульфатов щелочных металлов наиболее оптимальной является матрица из диоксида кремния.
4. Предложен механизм межфазного поверхностного взаимодействия за счет образования водородных связей между протон-содержащими анионами кислой соли и силанольными группами диоксида кремния, приводящего к разупорядочению HXO_4^- тетраэдров и ослаблению водородных связей в объеме соли.
5. Впервые проведено исследование влияния пористой структуры диоксида кремния на физико-химические свойства и морфологию композиционных протонных электролитов $(1-x)MHSO_4$-$xSiO_2$ ($M = Cs, Rb$). Установлено, что в композитах ионная соль находится в различных метастабильных состояниях: наноразмерных кристаллических разупорядоченных фазах и аморфном состоянии, относительная доля которых определяется содержанием оксида и его пористой структурой. Установлены корреляции между размером пор диоксида кремния, проводимостью и объемным содержанием разупорядоченных состояний ионной соли в композитах. Обнаружен максимум проводимости в зависимости от размера пор SiO_2 и определена область оптимальных размеров 30–100Å.
6. Проведен систематический анализ свойств ионных солей различных подгрупп семейства $M_nH_m(XO_4)_p$: $MHSO_4$ ($M=Cs, Rb, K$), $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot yH_2O$, $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ в композитах. Показано, что относительное изменение проводимости при гетерогенном допировании, степень разупорядочения соли и области термической устойчивости систем определяются химическим составом и особенностями кристаллической структуры индивидуальных солей.
7. Показано, что в композитах $(1-x)MHSO_4$-$xSiO_2$ ($M=Cs, Rb, K$) относительное снижение проводимости и термической устойчивости при переходе от $CsHSO_4 \rightarrow$ к $KHSO_4$ связано с химическим взаимодействием между компонентами.
8. Показано, что в композитах $(1-x)Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot H_2O$-$xSiO_2$ стабилизируется частично дегидратированное состояние, близкое по структуре к разупорядоченной фазе исходной соли. Повышенная проводимость систем $(1-x)Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$-$xSiO_2$ при низких температурах обусловлена высокой степенью разупорядочения смешанной соли.
9. Обнаружено, что в отличие от гидросульфатных систем, проводимость композитов $(1-x)CsH_2PO_4$-$xSiO_2$ снижается в результате дегидратации CsH_2PO_4 и

не зависит от морфологии диоксида кремния. Модифицирование SiO_2 кислотными добавками H_3PO_4 и $CsHSO_4$ позволило синтезировать системы с высокой протонной проводимостью и термической стабильностью в области температур 150-220°C. Показано, что в композитах $(1-x)CsH_2PO_4$-$xSiP_xO_y$, полученных с добавкой модифицированного оксида, изменяется механизм переноса протонов, в котором участвуют протонированные центры силикофосфатной матрицы.

10. Показано, что наряду с высокой протонной проводимостью полученные композиционные электролиты обладают повышенной термической устойчивостью и механической прочностью, низкими величинами газопроницаемости водорода (~10^{-14} м^2/с*Па) и меньшей скоростью растворения соли в воде по сравнению с индивидуальными солями, что создает перспективы их использования в различных электрохимических устройствах.
11. Показана принципиальная возможность использования композиционных протонных твердых электролитов на основе $CsHSO_4$ и CsH_2PO_4 в среднетемпературных водородных топливных элементах.

Цитированная литература

1. Баранов, А.И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость: Обзор // Кристаллография.- 2003. –Т.48. – № 6. – С. 1081 - 1107.
2. P-T phase diagram of $CsHSO_4$. Neutron scattering study of structure and dynamics / A.V. Belushkin, M.A. Adams, S. Hull, L.A. Shuvalov // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 77. – P. 91-96.
3. Структурные фазовые переходы и протонная проводимость в кристаллах $Cs_3H(SeO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ / А.И. Баранов, А.В. Трегубченко, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина // ФТТ. – 1987. – Т. 29. – Вып. 8. – С. 2513-2515.
4. Stabilization of disordered superprotonic phases in crystals of the $M_5H_3(AO_4)_4 \cdot xH_2O$ family / A.I. Baranov, V.V. Sinitsyn, V.Yu. Vinnichenko, D.I. Jones, B. Bonnet // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 97. – P. 153-160.
5. Haile, S.M. Structure of $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ – a new compound with a superprotonic phase transition / S.M. Haile, K.D. Kreuer, J. Maier // Acta Cryst. B. – 1995. – Vol. 51. – P. 680-687.
6. Matsunaga, H. X-ray structure study of ferroelectric cesium hydrogen phosphate at room temperature / H. Matsunaga, K. Itoh, Nakamura // J. Physical Society of Japan. –1980. – Vol. 486 – P. 2011-2014.
7. Bronowska, W. X-ray Study of the High-Temperature Phase Transition of CsH_2PO_4 Crystals / W. Bronowska, A. Pietraszko // Solid State Communications. – 1990. – Vol. 76 (3). – P. 293-298.
8. Frequency dielectric-dispersion in the ferroelectric and superionic phases of CsH_2PO_4 / A.I. Baranov, V.P. Khizriichenko, V.A. Sandier, L.A. Shuvalov // Ferroelectrics. – 1988. – Vol. 81. – P. 1147-1150.
9. Maier, J. Ionic conduction in space charge region // Prog. Solid State Chem. – 1995. – Vol. 23. – P. 171-263.
10. Уваров, Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 4. – С. 307-329.
11. Uda, T. Thin – Membrane Solid –Acid Fuel Cell / T. Uda, S.M. Haile // Electrochem. and Solid – State Letters. – 2005. – Vol. 8 (5). – P. A245-A246.
12. Protonic Conduction and Impedance Analysis in $CsHSO_4/SiO_2$ Composite Systems / H. Shigeoka, J. Otomo, C. Wen, M. Ogura, H. Takahashi // J. Electrochem. Soc.. – 2004. – Vol. 151 (10). – P. J 76-J 83.
13. Preparation and characterization of proton-conducting $CsHSO_4$-SiO_2 nanocomposite electrolyte membranes / S. Wang, J. Otomo, M. Ogura, C. Wen, H. Nagamoto, H. Takahashi // Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176. – P. 755-760.

14. Composite Effect on the Structure and Proton Conductivity for $CsHSO_4$ Electrolytes at Intermediate Temperatures / H. Muroyama, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi // J. Electrochem. Soc. – 2006. – Vol. 153 (6). – P. A 1077-A 1080.
15. An Intermediate Temperature Proton-Conducting Electrolyte Based on a CsH_2PO_4/SiP_2O_7 Composite / T. Matsui, T. Kukino, R. Kikuchi, K. Eguchi // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2005. – Vol. 8 (5). – P. A 256-A 258.
16. Intermediate-Temperature Fuel Cell Employing $CsH_2PO_4/S_iP_2O_7$-Based Composite Electrolytes / T. Matsui, T. Kukino, R. Kikuchi, K. Eguchi // J. Electrochem. Soc. – 2006. – Vol. 153 (2). – P. A 339-A 342.
17. Пономарева, В.Г. Исследование кинетики водородного электрода в системе H_2, Me/ $CsHSO_4$, где Me=Pd, Pt, Ni. / В.Г. Пономарева, Э.Ф. Хайретдинов // Электрохимия. 1990. Т.26, №11. С.1406-1412

<u>Основные научные результаты диссертации опубликованы в следующих статьях:</u>

1. Твердоэлектролитные керамики для электрохимических сенсоров. Н.Ф. Уваров, В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова, Н.Б. Братель, И.В. Скобелев, Э.Ф. Хайретдинов // Фундаментальные исследования новых материалов и процессов в веществе / ред.: А.Н. Тихонов, В.А. Садовничий и др. – М.: МГУ, 1994. –Т. 1. – С. 70-97.
2. Composite protonic solid electrolytes in the $CsHSO_4$-SiO_2 system / V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov, G.V. Lavrova, E.F. Hairetdinov // J. Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 90. – P. 161-166.
3. Ponomareva, V.G. Composite protonic solid electrolytes based on alkali hydrosulphates / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, N.F. Uvarov // Solid State Ionics: New Developments / eds. B.V.R. Chowdari. – Singapore: World Sci., 1996. – P. 317-323.
4. Пономарева, В.Г. Необычные транспортные, структурные и термодинамические свойства композиционных протонных электролитов на основе $CsHSO_4$-SiO_2 / В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова, Н.Ф. Уваров // Ионика твердого тела: Материалы IV семинара. – М., 1997. – С. 51-57.
5. Ponomareva, V.G. Composite protonic solid electrolytes based on $MeHSO_4$ *(Me= Cs, Rb, K)* / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, N.F. Uvarov // Ionic and mixed conducting ceramics: Proc. of the Ш Int. Symp. – Paris, 1997. – Vol. III. – P. 44-48.
6. Лаврова, Г.В. Необычные свойства композитов $RbHSO_4$-SiO_2, полученных на основе кремнеземов с различной пористой структурой / Г.В. Лаврова, В.Г. Пономарева // Химия в интересах устойчивого развития. – 1998. – Т. 6. – С. 179-182.
7. Ponomareva, V.G. Influence of dispersed TiO_2 on protonic conductivity of $CsHSO_4$ / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova // J. Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 106. – P. 137-141.
8. Пономарева, В.Г. Особенности поведения гидросульфата цезия в мелких порах инертного носителя / В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова, Л.Г. Симонова // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34. – № 12. – С. 1499-1502.
9. Пономарева, В.Г. Влияние пористой структуры диоксида кремния на электропроводность протонного композиционного электролита $CsHSO_4$-SiO_2 / В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова, Л.Г. Симонова // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34. – № 11. – С. 1347-1352.
10. Ponomareva, V.G. The influence of heterogeneous dopant porous structure on the properties of protonic solid electrolyte in the $CsHSO_4$-SiO_2 system / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Simonova // J. Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 118. – P. 317-323.
11. Ponomareva, V.G. Effect of SiO_2 morphology and pores size on the proton nanocomposite electrolytes properties / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Simonova // J. Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 119. – P. 295-299.
12. Ponomareva, V.G. Effect of silica porous structure on the properties of composite electrolytes based on $MeNO_3$ *(Me = Rb, Cs)* / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Simonova // J. Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 136 -137. – P. 1279-1283.

13. Ponomareva, V.G. The investigation of disordered phases in nanocomposite proton electrolytes based on $MeHSO_4$ *(Me = Rb, Cs, K)* / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova // J. Solid State Ionics. – 2001. –Vol. 145. – P. 197-204.
14. Лаврова, Г.В. Влияние природы ионной соли на транспортные свойства протонных композиционных электролитов для топливных элементов / Г.В. Лаврова, В.Г. Пономарева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т.9. – С. 263-267.
15. Ponomareva, V.G. Composite protonic electrolytes in the system $(NH_4)_3H(SO_4)_2$-SiO_2 / V.G. Ponomareva, B.V. Merinov, V.V. Dolbinina // J. Solid State Ionics. – 2001. –Vol. 145. – P. 205-210.
16. Лаврова, Г.В. Особенности поведения пентацезий гидросульфата в протонном композиционном электролите $Cs_5H_3(SO_4)_4$-SiO_2 / Г.В. Лаврова, В.Г. Пономарева // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 11. – С. 1386 -1391.
17. Uvarov, N.F. Synthesis and characterization of ion-conducting nanoceramics / N.F. Uvarov, V.G. Ponomareva // Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology. Fifth ISTC SAC Seminar (St. Petersburg, Russia, 27-29 May, 2002). – St. Petersburg, 2002. – P. 53-59.
18. Unusual Metastable Ion – Conducting States in Ionic Salt – Oxide Nanocomposites / N.F. Uvarov, V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, and L.I. Brezhneva // Materials Science Forum. – 2002. – Vol. 386-388. – P. 639-644.
19. Пономарева, В.Г. Транспортные свойства протонных электролитов на основе смешанного гидросульфата-гидрофосфата цезия / В.Г. Пономарева, Е.С. Шутова, А.А. Матвиенко // Неорганические материалы. – 2004. – Т.40, № 7. – С. 826-834.
20. Пономарева, В.Г. Исследование механизма образования и протонной проводимости композитов на основе гидросульфатов щелочных металлов методами колебательной спектроскопии / В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова, Е.Б. Бургина // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 5. – С. 640-645.
21. О возможности использования твердого протонного электролита $CsHSO_4$ в водородных топливных элементах / Г.В. Лаврова, М.В. Русских, В.Г. Пономарева, Н.Ф. Уваров // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 5. – С. 556 -559.
22. Lavrova, G.V. Proton conductivity and structural dynamics in $Cs_5H_3(SO_4)_4/SiO_2$ composites / G.V. Lavrova, V.G, Ponomareva, E.B. Burgina // J. Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176. – P. 767-771.
23. Спектроскопическое исследование строения и механизма протонной проводимости $CsHSO_4$ и композитов $CsHSO_4/SiO_2$ / Е.Б. Бургина, В.Г. Пономарева, В.П. Балтахинов, В.Г. Костровский // ЖСХ. – 2005. – Т. 46.- № 4. – С. 630-640.
24. Ponomareva, V.G. Composite electrolytes $Cs_3(H_2PO_4)(HSO_4)_2/SiO_2$ with high proton conductivity / V.G. Ponomareva, E.S. Shutova // J. Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176. - №39-40. – P. 2905-2908.
25. Особенности электродных процессов в водородных топливных элементах на основе $CsHSO_4$ / Г.В. Лаврова, М.В. Русских, В.Г. Пономарева, Н.Ф. Уваров // Сб. матер. VI Межд. Конф. “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики”. – Саратов, 2005. – С. 221-225.
26. Intermediate-temperature fuel cell based on the proton-conducting composite membranes / G.V. Lavrova, M.V. Russkih, V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov // J. Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177. – P. 2129-2132.
27. Кинетические особенности растворения $CsHSO_4$ и протонных композитов $CsHSO_4/SiO_2$ / В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова, В.В. Малахов, Л.С. Довлитова // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 10. – С. 1223-1228.
28. Пономарева, В.Г. Исследование электротранспортных свойств высокотемпературной фазы CsH_2PO_4 и композитных систем с диоксидом кремния в условиях различной влажности / В.Г. Пономарева, Е.С. Шутова // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 540-546.

29. Пономарева, В.Г. Среднетемпературные протонные проводники на основе CsH_2PO_4 и модифицированного диоксида кремния / В.Г. Пономарева, Е.С. Шутова // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 547-553.
30. Ponomareva, V.G. High-temperature behavior of CsH_2PO_4 and $CsH_2PO_4 – SiO_2$ composites / V.G. Ponomareva, E.S. Shutova // J. Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 178. – P. 729-734.
31. Пономарева, В.Г. Транспортные свойства и термическая стабильность протонных композитов CsH_2PO_4/SiP_yO_z / В.Г. Пономарева, Е.С. Шутова, Г.В. Лаврова // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 8. – С. 1-6.
32. Пономарева, В.Г. Определение факторов, влияющих на кинетику восстановления $CsHSO_4$ водородом / В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – С.1-5.
33. Чувствительный элемент датчика парциального давления водорода в воздухе В.Г. Пономарева, Э.Ф. Хайретдинов, Н.Ф. Уваров, Г.В. Лаврова Патент СССР № 2038592, кл.G01№27/407, зарег. 27.06.95.
34. Чувствительный элемент электрохимического датчика парциального давления водорода в газовых смесях. В.Г. Пономарева, Г.В. Лаврова, Н.Ф. Уваров Патент RU № 2094795, кл.G01 №27/407, опубл. БИ № 30 199734.

Заключение

Автор выражает глубокую благодарность академику РАН В.В. Болдыреву за поддержку, постоянный интерес к работе и ценные рекомендации, д.х.н. Н.Ф. Уварову и к.х.н. Г.В. Лавровой – за помощь и полезные дискуссии, профессору А.И. Баранову (Институт кристаллографии РАН г. Москва) – за стимулирование наших исследований.