

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ C_{60} - $CsHSO_4$

Добровольский Ю.А.^{(1)*}, Астафьев Е.А.^(1,2), Архангельский И.В.⁽³⁾, Ветрова Т.И.⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия

⁽²⁾ ООО "Элинс", Черноголовка, Центральная 10-64, 142432 Россия

⁽³⁾ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Воробьевы горы, Москва, Россия

⁽⁴⁾ Netzsch Geraetebau GmbH

* Факс: (096)5155420, E-mail: dobr@icp.ac.ru

Введение

В последнее время резко вырос интерес к изучению композитных материалов, содержащих в своем составе ионпроводящую и диэлектрическую (или полупроводниковую) фазы. Это связано как с необычностью их механических и проводящих свойств, так и с огромными перспективами их промышленного применения, в том числе в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов.

Наиболее изученными из этих систем являются композитные материалы, содержащие ионные кристаллы, диспергированные в оксидной матрице. Гораздо менее изучены являются композитные материалы, в состав которых входят катионпроводящие твердые электролиты. Наиболее исследованы из таких систем являются системы оксид - $CsHSO_4$. В системах $CsHSO_4$ с SiO_2 и Al_2O_3 обнаружено значительное снижение температуры перехода в высокопроводящее состояние, хотя ионная проводимость этих материалов, ниже проводимости $CsHSO_4$. Это явление авторы [1] объясняют стабилизацией высокопроводящей фазы на поверхности оксидов. В системе $CsHSO_4$ - SnO_2 , напротив, не было обнаружено значительного изменения температуры фазового перехода, однако, как протонная, так и электронная составляющие проводимости композитных материалов значительно превосходили проводимости исходных композитов [2]. В соответствии с расчетами, проведенными в [3] эти данные были объяснены инжекцией протонов из объема электролита на поверхность SnO_2 .

Целью данной работы являлось изучение проводимости и особенностей фазовых переходов в композитных материалах $CsHSO_4$ - C_{60} .

Результаты и обсуждение

Композитные материалы готовились перетиранием исходных композитов, с последующим прессованием в таблетки и вакуумированием в течение 12 часов.

Для электрохимических измерений прессование проводилось непосредственно в измерительной ячейке с электродами из Pt фольги.

Электронная проводимость всех изученных образцов определялась по измерениям на постоянном токе и не превышала 10^{-8} Ом/см. Ионная проводимость определялась методом импедансометрии (Элинс, импедансметр Elins Z350M). Типичные годографы импеданса измеряемых систем представлены на рис 1.

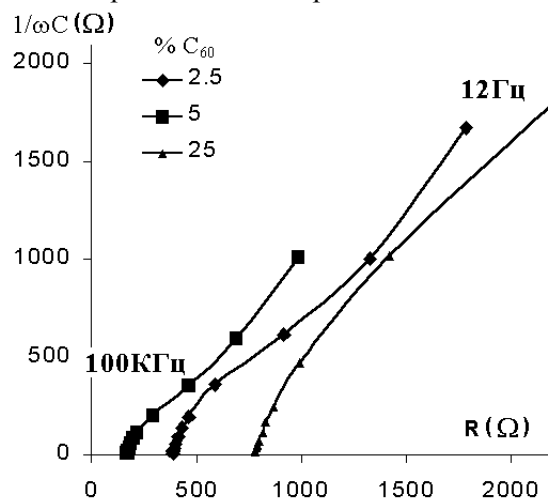


Рис 1. Типичные годографы импеданса системы C_{60} - $CsHSO_4$ с различным содержанием фуллерена $180^\circ C$

Полный анализ эквивалентной схемы в данной работе не проводился, а за величину ионной проводимости принималась величина проводимости, которая отсекается высокочастотной дугой на действительной оси.

Зависимость ионной проводимости композитного материала от его состава приведена на рис. 2. При всех температурах она представляет собой кривую с двумя экстремумами – при содержании C_{60} около 6 и около 35%. Причем положения экстремумов не зависят от способа получения и очистки фуллерена, а интенсивность зависит. Для выяснения природы этих явлений были проведены ДСК-исследования полученных

КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

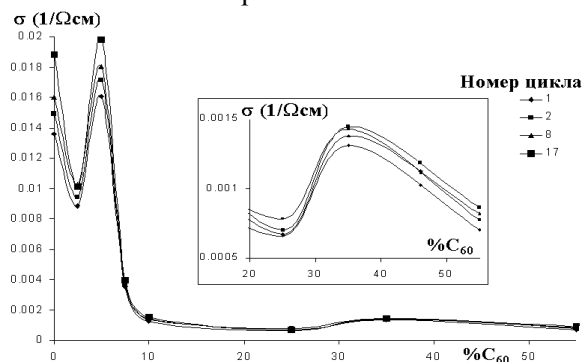


Рис 2. Зависимость проводимости от содержания фуллерена для различных циклов нагрев-охлаждение 180°С

Вне зависимости от состава и условий приготовления на ДСК-кривых изученных композитных материалов наблюдаются эндотермические эффекты при $-15 \pm 1^\circ\text{C}$ и $140 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (прибор DSC 204– Netzsch), соответствующие ориентационному фазовому переходу фуллерена и суперионному переходу CsHSO_4 (рис.3) Теплоты этих переходов монотонно убывают с уменьшением количества фазы, ответственной за этот переход, а температуры не зависят от состава композитного материала (рис 4).

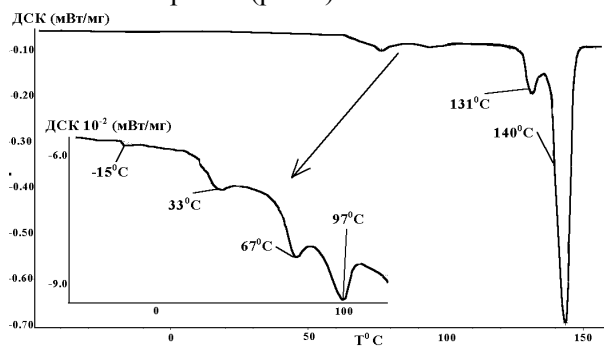


Рис 3. ДСК кривые композитного материала после первого цикла нагрев-охлаждения.

Однако, кроме этих двух пиков, на ДСК кривых наблюдаются эффекты, не относящиеся ни к одной из составляющих композитный материал фаз, величины которых немонотонно изменяются с изменением состава материала (рис. 5). Из микрофотографий композитных материалов, сделанных на различных стадиях термоциклирования видно, что кристаллы фуллерена постепенно диспергируются в ионпроводящей матрице что можно объяснить тем, что до температуры фазового перехода кристаллы CsHSO_4 являются достаточно механически прочными, а после фазового перехода превращаются в пластичную, текучую фазу.

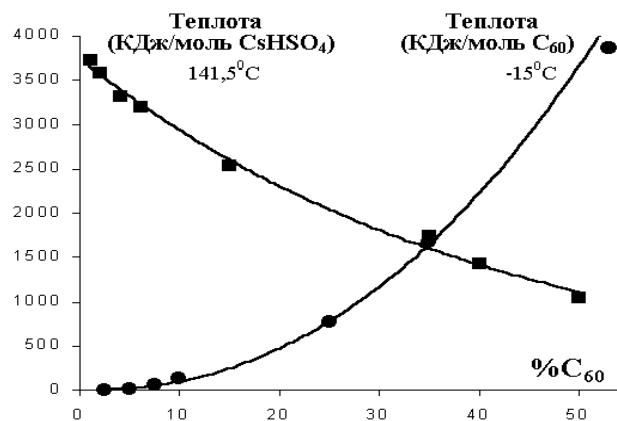


Рис 4. Зависимость тепловых эффектов от состава композитного материала в пересчете на моль компонента

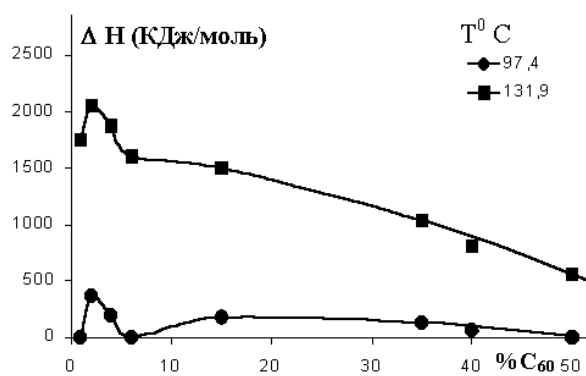


Рис 5. Зависимость энтальпий фазовых переходов от состава композитного материала

Зависимость тепловых и электрохимических свойств композитной системы от ее состава можно объяснить с позиций интеркаляции гидросульфата цезия в фуллеритовую матрицу. При интеркаляции гидросульфат уже не образует отдельной кристаллической фазы, а кластеры гидросульфата приобретают новые протонпроводящие свойства.

Ссылки

1. Simonova L.G., Lavrova G.V., Ponomareva V.G. The influence of heterogeneous dopant porous structure on the properties of protonic solid electrolyte in the $\text{CsHSO}_4\text{-SiO}_2$ system. Solid State Ionics 1999; 118: 317-323.
2. Леонова Л.С., Добровольский Ю.А., Домашнев Д.И., Укше А.Е., Гребцова О.М., Архангельский И.В. Особенности электрохимического поведения композитной системы $\text{CsHSO}_4\text{-SnO}_2$. Электрохимия 2003; 39(5): 552-558.
3. Zyubina T.A., Dobrovolsky Yu.A. Comparative analysis of the surface mobility of protons and other single-charged cations on the surface of rutile-type oxides. Solid State Ionics 1997; 97: 59-62. .