

ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4$

© И. Н. Багрянцева, В. Г. Пономарева, 2013

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,
ponomareva@solid.nsc.ru

Кислые соли щелочных металлов с общей формулой $M_nH_m(\text{AO}_4)_p$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{NH}_4$; $A = \text{S}, \text{Se}, \text{As}, \text{P}$) являются перспективными протонными проводниками в среднетемпературном диапазоне ($50\text{--}230^\circ\text{C}$). Данные соединения в суперионной фазе обладают высокой протонной проводимостью, но при понижении температуры происходит ее резкое уменьшение. Использование методов гомогенного замещения и гетерогенного допирования высокодисперсными инертными оксидами позволяет сохранить высокую протонную проводимость и при более низких температурах. Композиционные электролиты представляют значительный интерес, однако информация о композитах на основе смешанных солей отсутствует.

Данная работа посвящена исследованию транспортных, термических и структурных свойств композитов состава $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4-y\text{A}$, где А – высокодисперсные матрицы различного типа и морфологии. Исследование проводилось с помощью импедансной спектроскопии, РФА, ДСК и электронной микроскопии высокого разрешения.

При исследовании системы $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{KH}_2\text{PO}_4$ в широком диапазоне составов было обнаружено, что проводимость данных соединений в высокотемпературной (ВТ) фазе близка к значениям CsHSO_4 , в то время как проводимость в низкотемпературной (НТ) фазе значительно зависит от состава и превышает проводимость исходных солей CsHSO_4 и KH_2PO_4 на 2–3 порядка.

Сильное поверхностное взаимодействие на границе смешанной соли $0,03\text{CsHSO}_4 - 0,97\text{KH}_2\text{PO}_4$ и SiO_2 приводит к частичной дегидратации KH_2PO_4 и снижению протонной проводимости композитов состава $x = 0,01\text{--}0,03$.

При $x = 0,05\text{--}0,5$ в смешанных солях реализуется разупорядоченная структура $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (С2/с) с более низкой температурой фазового перехода. В композитах удалось добиться дальнейшего улучшения транспортных свойств и термической устойчивости смешанных солей. Проводимость композитов в НТ области увеличилась приблизительно на 1 порядок величины, и при высоком содержании SiO_2 происходит исчезновение фазового перехода. Исследована микроструктура композитов на основе мезопористого диоксида кремния. Исследованные композиты обладают высокой проводимостью, механической прочностью и термической стабильностью в диапазоне температур $180\text{--}190^\circ\text{C}$, что делает возможным их применение в среднетемпературных электрохимических устройствах.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-08-01339 и интеграционного проекта № 105 СО РАН.