

УДК 539

СУПЕРПРОТОНИКИ – НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2020 г. В. В. Гребенев^{а, *}, И. П. Макарова^а, Е. В. Селезнева^а,
В. А. Коморников^{а, **}, И. С. Тимаков^а

^аФедеральный научно-исследовательский центр
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Москва, 119333 Россия

*e-mail: vadim.grebenev@gmail.com

**e-mail: v.a.kom@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2019 г.

После доработки 10.01.2020 г.

Принята к публикации 14.01.2020 г.

Одно из самых быстроразвивающихся направлений в области альтернативных источников энергии – водородная энергетика. Топливные элементы, основным компонентом которых является протонообменная мембрана, обеспечивают прямое преобразование химической энергии в электрическую. Перспективными материалами для создания протонообменных мембран топливных элементов и других электрохимических устройств являются кристаллы-суперпротоники. С целью получения новых кристаллов-суперпротоников $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4, AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$) и модификации свойств известных соединений проведены исследования многокомпонентных водно-солевых ростовых систем. Определены условия роста ряда новых суперпротоников и изучены закономерные связи их структуры и свойств.

Ключевые слова: суперпротоники, протонная проводимость, структурный анализ, водородные связи, фазовые переходы.

DOI: 10.31857/S1028096020070092

В связи с растущими темпами энергопотребления активно ведутся исследования и разработки в области альтернативных источников энергии, и одно из самых быстроразвивающихся направлений, связанных с использованием таких источников, – водородная энергетика. Топливные элементы, основным компонентом которых является протонообменная мембрана, обеспечивают прямое преобразование химической энергии в электрическую с очень высоким КПД (теоретически до 100%). При этом они экологически безопасны и не загрязняют окружающую среду. Первые топливные элементы были разработаны для применения в космосе. В настоящее время созданы или находятся на стадии разработок топливные элементы мощностью от 1 Вт и до десятков МВт, и в недалеком будущем топливные элементы станут источником энергии для транспорта, промышленности, портативной электроники, домашнего хозяйства, во всем спектре – от батареек до стационарной автономной энергетике.

Перспективными материалами для создания протонообменных мембран топливных элементов

и других электрохимических устройств являются кристаллы-суперпротоники $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4, AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$), обладающие при температурах 70–230°C протонной проводимостью порядка $10^{-3}–10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [1–8], обусловленной их структурными особенностями – формированием динамически разупорядоченных систем водородных связей [9].

С целью получения новых соединений проведены исследования многокомпонентных водно-солевых систем: $CsHSO_4–CsH_2PO_4–H_2O$, $Rb_3H(SO_4)_2–RbH_2PO_4–H_2O$, $Cs_2SO_4–Rb_2SO_4–H_2SO_4–H_2O$ (рис. 1), $K_2SO_4–Rb_2SO_4–H_2SO_4–H_2O$, $(NH_4)_2SO_4–K_2SO_4–H_2SO_4–H_2O$, $CsHSO_4–CsH_2PO_4–NH_4H_2PO_4–H_2O$, определены условия воспроизводимого получения целого ряда кристаллов-суперпротоников, многие из которых получены впервые [10–12]. Исследования свойств полученных кристаллов проведены комплексом физико-химических методов. Анализ химического и фазового составов проводился методами РФА и энергодисперсионного рентгеновского

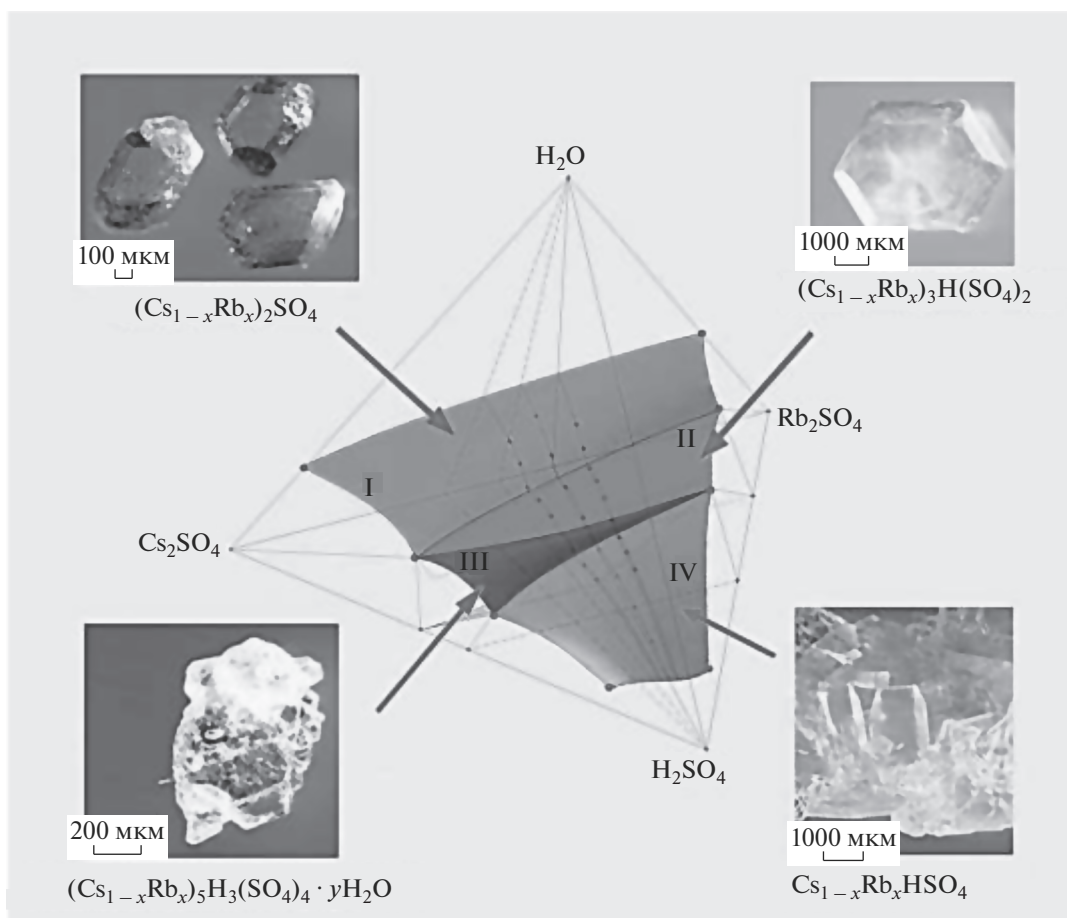


Рис. 1. Схематичное представление диаграммы фазовых равновесий системы $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{--Rb}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$; поверхности ликвидуса фаз: I – $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{SO}_4$; II – $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$; III – $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$; IV – $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$ (для упрощения на диаграмме не обозначены кристаллогидраты).

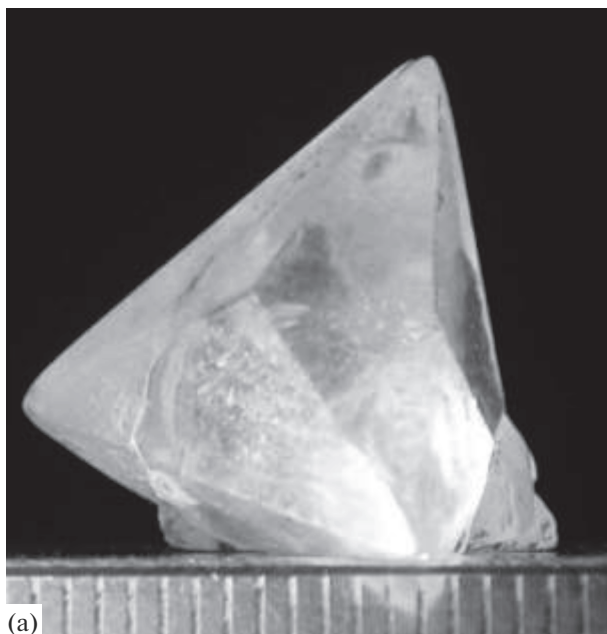
микроанализа. Исследования свойств, полученных моно- и поликристаллических образцов, проводились методами поляризационно-оптической микроскопии, импедансной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, атомно-силовой микроскопии. Атомное строение выращенных кристаллов определялось методом структурного анализа в широком температурном интервале с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов.

Впервые полученные (способ получения защищен патентом [13]) кристаллы $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ (рис. 2а) уникальны по своей структуре среди суперпротоников – имеют кубическую симметрию уже при обычных условиях окружающей среды. Водородные связи в кристаллах $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ образуют трехмерную структуру, которая существенным образом отличается от систем связей, ранее исследованных кристал-

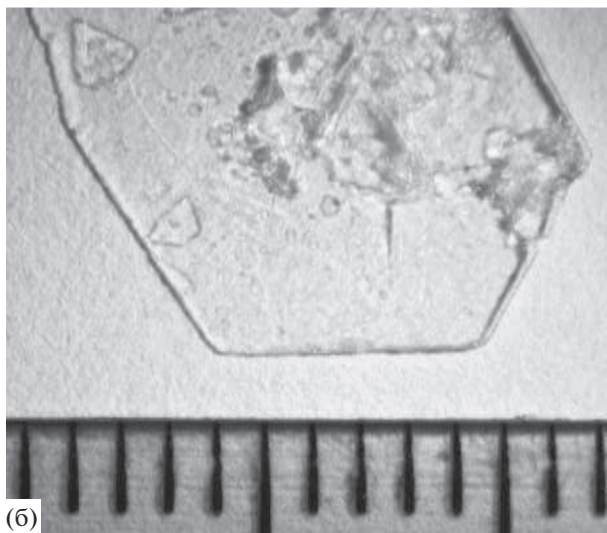
лов-суперпротоников и по формированию и параметрам близка соединениям H_2SO_4 и H_3PO_4 , что обуславливает высокую проводимость этих кристаллов [14]. В температурном интервале 80–120°C проводимость этого соединения более чем на порядок превышает аналогичные параметры полимерных материалов.

Выращенные кристаллы $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($x \geq 57\%$) являются уникальными, так как впервые уже при комнатной температуре полученный материал проявляет суперпротонные свойства (рис. 2б) [15]. Температурный интервал химической устойчивости и возможного применения этого соединения перекрывает температурный интервал эксплуатации протонпроводящих полимеров типа “Nafion” (DuPont, США).

Выполненные исследования кристаллов-суперпротоников $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ показали, что замещение катионов (даже несколько %) или



(a)



(б)

Рис. 2. Выращенные монокристаллы $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ (а) и $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (б).

групп AO_4 приводит к образованию дополнительных водородных связей в структуре и может изменять кинетику формирования суперпротонных фаз, обуславливая увеличение проводимости на порядок и более [14–16].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП

ФНИЦ (Минобрнауки, проект RFMEFI62119X0035). Исследования водно-солевых ростовых систем выполнены при поддержке РФФИ (грант № 18-32-20050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 11. С. 381.
2. Baranov A.I., Fedosyuk R.M., Schagina N.M., Shuvalov L.A. // Ferroelectrics Letters Section. 1984. V. 2. P. 25.
<https://doi.org/10.1080/07315178408202428>
3. Kreuer K.-D. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 610.
<https://doi.org/10.1021/cm950192a>
4. Norby T. // Nature. 2001. V. 410. P. 877.
<https://doi.org/10.1038/35073718>
5. Fitzgerald R. // Physics Today. 2001. V. 54(7). P. 22.
<https://doi.org/10.1063/1.1397388>
6. Баранов А.И. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081.
<https://doi.org/10.1134/1.1627443>
7. Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 999 с.
8. Colomban P. // Solid State Ionics. 2019. V. 334. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032>
9. Макарова И.П. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57(3). С. 433.
<https://doi.org/10.1134/s1063783415030117>
10. Коморников В.А., Гребенев В.В., Макарова И.П. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61(4). С. 645.
<https://doi.org/10.7868/S002347611604010X>
11. Коморников В.А., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63(6). С. 967.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118060188>
12. Коморников В.А., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64(6). С. 979.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119060109>
13. Коморников В.А., Зимица Г.В., Гребенев В.В., Макарова И.П. Патент № 2636713 от 22.12.2016.
14. Makarova I., Selezneva E., Grebenev V. et al. // Ferroelectrics. 2016. V. 500. P. 54.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1215204>
15. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyshkina I.A. et al. // Acta Cryst B. 2017. V. 73. P. 1105.
<https://doi.org/10.1107/S2052520617012847>
16. Малышкина И.А., Селезнева Е.В., Макарова И.П. и др. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2019. Т. 4. С. 52.
<https://doi.org/10.3103/S002713491904012X>

Superprotonics – the New Materials for the Energy Efficient Technologies**V. V. Grebenev^{1, *}, I. P. Makarova¹, E. V. Selezneva¹, V. A. Komornikov^{1, **}, I. S. Timakov¹***¹Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia***e-mail: vadim.grebenev@gmail.com****e-mail: v.a.kom@mail.ru*

One of the most rapidly developing directions in the field of alternative energy sources is hydrogen energetics. Fuel cells, the main component of which is a proton-exchange membrane, provide a direct conversion of chemical energy into electrical energy. Promising materials for the creation of proton-exchange membranes of fuel cells and other electrochemical devices are superprotonic crystals. The multicomponent water-salt growth systems have been studied in order to obtain the new superprotonic crystals $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4, AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$) and modify the properties of known compounds. The conditions for the growth of the number of new superprotonics were found, and relationships of their structure and properties were studied.

Keywords: superprotonics, proton conductivity, structural analysis, hydrogen bonds, phase transitions.