

Протонная проводимость неорганических гидратов

А.Б.Ярославцев

Высший химический колледж Российской академии наук
125820 Москва, Миусская пл., 9, факс (095) 200–4204

Проведено рассмотрение широкого класса неорганических кристаллогидратов, обладающих протонной проводимостью. Обсуждаются возможные механизмы образования дефектов и переноса протона, в том числе для ряда конкретных соединений. Обозначены основные направления поиска веществ с высокой протонной проводимостью при комнатной температуре.

Библиография — 65 ссылок.

Оглавление

I. Введение	449
II. Образование носителей электричества	450
III. Перенос протона	450
IV. Перенос протона по поверхности частиц	453
V. Некоторые особенности твердых протонпроводящих электролитов	454

I. Введение

Одним из приоритетных направлений развития современной химии является разработка материалов со специальными электрическими свойствами, в частности, поиск твердых электролитов с протонной проводимостью. Перспективы их практического применения чрезвычайно широки. Так, на их основе созданы высокоэффективные топливные элементы, использующие реакцию окисления водорода, коэффициент полезного действия которых приближается к 100%;^{1,2} электролизеры водяного пара, устройства для экстракции водорода из водяного газа,³ высокочувствительные сенсоры на водород, оксид углерода и некоторые другие газы.^{4,5} Недавно была открыта новая область использования протонпроводящих электролитов — применение их для нефарадеевской электрохимической модификации каталитической активности (ЭМКА) металлических катализаторов, приводящая к многократному возрастанию их активности и селективности, например в реакции «каталитической сшивки» метана.⁶ Следует отметить также, что для того, чтобы вещество обладало протонной проводимостью, необходимо соблюдение тех же требований, что и для проявления кислотно-основной каталитической активности в процессах органического синтеза.⁷ Поэтому для многих соединений эти свойства непосредственно коррелируют друг с другом⁸ и протонная проводимость используется в ряде научных центров в качестве первичной пробы для аттестации предполагаемых катализаторов. Все это предопределило широкое развитие работ в области поиска и исследования новых

твердых протонпроводящих электролитов, причем важными параметрами оказываются не только величина электропроводности, но и другие свойства материала, такие как термостабильность, растворимость, дисперсность и т.д.

Если обратиться к перечню соединений, обладающих высокой протонной проводимостью при обычных, сравнительно низких температурах, то нетрудно заметить, что подавляющее большинство их, в том числе все «рекордсмены», относятся к гидратам оснований, кислот, кислых солей или оксидов с ярко выраженными кислотными свойствами. Так, максимальную протонную проводимость при комнатной температуре ($0.17 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) проявляют высоководные гидраты гетерополиоксикислот.^{9,10} На два порядка меньшими величинами характеризуются уранилфосфат,¹¹ некоторые гидратированные кислые сульфаты,¹² гидраты сульфоновых кислот,¹³ гидратированный тетраметиламмоний¹⁴ и некоторые мелкодисперсные материалы, такие как кислые фосфаты циркония, олова, сурьмы,^{15–17} полисурьмяная кислота¹⁸ и т.д. Исходя из этого, основное внимание в данной статье будет уделяться протонной проводимости неорганических гидратов кислот, кислых солей и оснований.

Приведем некоторые известные соотношения для ионной проводимости, которые будут использоваться в настоящем обзоре. В общем случае величина электропроводности определяется следующим уравнением:

$$\sigma = \sum n_i q_i \mu_i, \quad (1)$$

где n_i — количество носителей электричества, q_i — их заряд, μ_i — подвижность.

Зависимость количества носителей от температуры задается уравнением:

$$n_d = N \exp(-\Delta G_d / 2kT), \quad (2)$$

где N — общее количество центров возможного образования носителей, в качестве которых в интересующем нас случае чаще всего выступают протонные дефекты, ΔG_d — свободная энергия реакции дефектообразования, а k — постоянная Больцмана.

А.Б.Ярославцев. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИОНХ РАН, профессор Высшего химического колледжа РАН. Область научных интересов: исследование строения и динамики протонгидратной подрешетки в гидратах неорганических кислот и кислых солей. Телефон 258–8527

В свою очередь, подвижность носителей электричества также зависит от температуры

$$\mu = (a^2 q / kT) v_0 \exp(-E_m / kT), \quad (3)$$

где a — расстояние между соседними позициями в структуре, q — заряд протона, v_0 — частота его колебаний около положения равновесия ($\sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$), а E_m — энергетический барьер миграции.

Таким образом, температурная зависимость проводимости в целом определяется соотношением

$$\sigma = (a^2 q / kT) \exp[-(\Delta G_d / 2 + E_m) / kT]. \quad (4)$$

На практике чаще пользуются сокращенной формой записи этого соотношения, приведенной к мольным величинам и называемой уравнением Френкеля

$$\sigma T = A \exp(-E / RT). \quad (5)$$

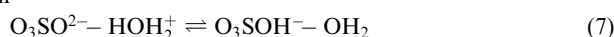
Для понимания сущности процесса протонной проводимости важно представить механизмы образования дефектов и их переноса в структуре вещества.

II. Образование носителей электричества

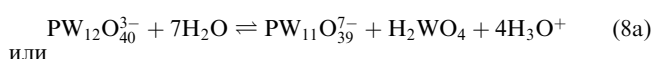
Процесс образования носителей электричества, как правило, сводится к переносу протона из основного положения в возбужденное, характеризующееся большей энергией. Чаще всего его можно описать реакциями типа^{19, 12}



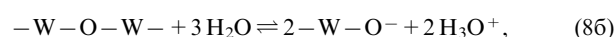
или



Концентрацию носителей для реакции (6) при комнатной температуре нетрудно оценить из константы равновесия, равной отношению последовательных констант диссоциации соответствующих кислот в растворах. Она, как правило, имеет порядок 10^{-10} – 10^{-6} , хотя, строго говоря, соответствующие значения для твердого тела могут существенно отличаться. Концентрация носителей для реакции (7) определяется разницей протонноакцепторной способности молекул воды и аниона и может меняться в чрезвычайно широких пределах, достигая значений, близких к 1, при их равенстве. Перенос протона может осуществляться вдоль цепи последовательно связанных друг с другом молекул воды и ионов оксония, как в случае высокопроводных гидратов молибдо- и вольфрамфосфорных кислот. Так как для последних даже само выделение в структуре ионов H_3O^+ представляется проблематичным, то можно предположить, что носителями электричества в них являются все протоны кислоты, абсолютная концентрация которых, рассчитанная из объема элементарной ячейки, оказывается равной $1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (или $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$). С учетом сказанного выше, в гидратах более слабых кислот концентрация носителей чаще всего ниже и может достигать значений 10^{11} см^{-3} и даже меньших величин. Чандра,²⁰ например, полагает, что граница между соединениями с высокой и малой концентрацией носителей составляет 10^{18} см^{-3} . При условии высокой протонной подвижности первые относят к так называемым суперионным проводникам, однако граница между ними и обычными ионными электролитами весьма условна. Кроме того, протонные дефекты могут образовываться за счет взаимодействия вещества с молекулами гидратной воды. Характерным примером таких соединений являются соли гетерополикислот, в которых процессы описываемые реакциями



или



приводят к высокой эффективной концентрации носителей даже у средних солей.²¹ Видимо, те же процессы ответственны за наличие избыточных протонов в высокопроводных гидратах гетерополикислот, что обнаружено Укше с соавт.²²

Кроме того, на концентрацию дефектов чрезвычайно сильно влияет наличие различного рода примесей, которые по тем или иным причинам могут входить в состав твердых протонпроводящих электролитов. С одной стороны, в присутствии примесных катионов с существенно более низкой подвижностью, которые могут входить в состав протонпроводящих твердых электролитов ввиду наличия у большинства из них ионообменных свойств, концентрация носителей может быть существенно снижена. В результате электропроводность таких соединений уменьшается, как в случае кислого фосфата циркония, даже несмотря на возможное возрастание степени гидратации.^{23–27} С другой стороны, допирование твердых электролитов гетеровалентными катионами может приводить к «насилственному» генерированию некоторой избыточной концентрации носителей, коррелирующей с концентрацией примеси. Типичным случаем такого допирования являются кислородпроводящие материалы на основе кубической модификации диоксида циркония, стабилизированной иттрием или кальцием, а также некоторые галогениды. При этом соотношение (4) модифицируется в уравнение

$$\sigma = [N_0 + N \exp(-\Delta G_d / 2kT)](a^2 q v_0 / kT) \exp(-E_m / kT), \quad (9)$$

где N_0 — число примесных дефектов. График зависимости логарифма электропроводности такого материала от температуры (в отличие от графика для индивидуальных соединений) будет описываться двумя прямыми, точка пересечения которых отвечает равенству концентраций примесных и термически генерируемых носителей электричества, причем эффективная энергия активации будет выше для высокотемпературной ветви. К сожалению, специфика строения и методов синтеза гидратов неорганических кислот и кислых солей обуславливает сложность внедрения примесных ионов в одних из них и высокую поверхностную дефектность в других материалах, что весьма затрудняет корректную постановку для них исследований влияния допирования различного рода на электропроводность.

III. Перенос протона

Протон, как и многие другие катионы, которые могут выступать в качестве носителей зарядов в твердых электролитах, является однозарядным, но в то же время он отличается чрезвычайно малым радиусом, массой, низким координационным числом и отсутствием электронной оболочки. Из сказанного следует, что для осуществления протонной проводимости требование наличия в структуре каналов большого размера является непринципиальным. Для обычных структур с ионной проводимостью энергия активации переноса заряженных частиц имеет минимальное значение для катионов с радиусом около 1 Å, как в β -глиноземе. Перенос больших катионов связан со стерическими препятствиями, а маленькие «прилипают» к «стенкам каналов, образуя достаточно прочные связи. Поэтому транспорт протона характеризуется рядом особенностей:

— в пределах разумного интервала температур протон всегда ковалентно связан с одним из электроотрицательных атомов;

— водородная связь всегда направлена;

— протон может быть эффективно «рассредоточен» между двумя электроотрицательными атомами, причем осцилляция его по Н-связи $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \rightleftharpoons \text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ является существенной стадией в механизме переноса и может протекать по туннельному механизму.

1. «Экипажный механизм»

В настоящее время наиболее распространенным является представление о том, что протон в твердом теле может перемещаться либо «эстафетно», т. е. за счет передачи от одного электроотрицательного атома к другому, либо по так называемому «экипажному» механизму. Последний был предложен на основании того факта, что максимальной протонной проводимостью при низкой температуре обладают соединения, содержащие наряду с протонами молекулы воды или аммиака. При этом становится возможным образование ионов H_3O^+ , NH_4^+ (см.²⁸) и т.д., которые, по предположению авторов этой теории, могут перемещаться в структуре как единое целое, обеспечивая перенос протона.

Эта точка зрения достаточно распространена и находит ряд подтверждений. Так, в работе²⁹ экипажный механизм проводимости приписывается тетрагидрату уранилфосфата на основании близости энергий активации электропроводности и миграции атомов кислорода. Несмотря на распространенность этой точки зрения, реальное существование твердых протонпроводящих электролитов с «экипажным» механизмом переноса представляется сомнительным прежде всего ввиду того, что реальное время перескоков протона в том же уранилфосфате не превышает 10^{-9} с (см.^{30–32}), а время жизни иона оксония (данные³³) составляет 10^{-12} с. Кроме того, окружение ионов H_3O^+ , H_5O_2^+ в кристаллах не ограничивается только атомами кислорода, непосредственно образующими с ними водородные связи, но включает как минимум один дополнительный атом. Закономерность этого явления легко понять исходя из того факта, что энергия взаимодействия диполь—заряд убывает обратно пропорционально третьей, а энергия взаимодействия заряд—заряд—первой степени расстояния между ними. В соответствии с этим при удалении иона O^{2-} от иона оксония, ориентированного к нему атомом кислорода, начиная с некоторого расстояния притяжение между ними, как разноименно заряженными частицами, становится доминирующим эффектом. Кроме того, в терминах плотной шаровой упаковки ионы оксония часто располагаются в тетраэдрических, реже — в октаэдрических пустотах с несколько искаженным окружением. Это также предполагает наличие вокруг них более трех электроотрицательных атомов. Присутствие таких дополнительных связей в ряде реальных гидратов кислых солей показано в работе³⁴. Предположив, что длины трех основных Н-связей составляет 2.6, 2.8 и 2.8 Å (что наиболее характерно для гидратированных ионов оксония) при среднестатистических углах между ними 114° , можно определить, что радиус вписанной окружности для сечений, образованных тремя атомами кислорода, через которые следует пройти иону оксония, составляют 2.63–2.69 Å (меньше суммы двух ионных радиусов кислорода). Естественно, что процесс диффузии будет протекать со значительными стерическими препятствиями. В реальных соединениях при расчете радиуса каналов приходится учитывать большее количество атомов, в результате чего эта величина может еще понизиться. Так, для тетра- и моногидратов кислого сульфата индия радиусы каналов составляют 2.52 и 2.12 Å соответственно.

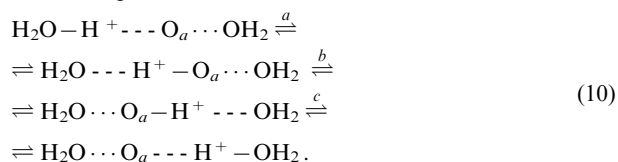
Наконец, существует и прямой метод, позволяющий экспериментально осуществить выбор между экипажным и эстафетным механизмами переноса протона. Замена ионов оксония или фрагментов $\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+$ на NH_4^+ в случае экипажного механизма должна привести к возрастанию концентрации носителей за счет большей устойчивости последнего катиона и к увеличению их подвижности за счет меньшей прочности водородных связей. В случае же эстафетного механизма эта замена, напротив, приводит к осложнению процесса переноса протона ввиду высокой энергии активации передачи его от аммония к аниону. Таким образом, удалось показать, что перенос в $\text{D}_3\text{OZr}_2(\text{PO}_4)_3$,³⁵ $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,¹⁶ $\text{H}_3\text{OM}(\text{SO}_4)_2$ (см.¹²) ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$) и в

некоторых других соединениях осуществляется за счет прыжков протона. Некоторая вероятность экипажного механизма переноса может сохраняться, пожалуй, только для аммониевых солей кислот с чрезвычайно низкой протоноакцепторной способностью аниона. Предположение это основывается на близости электропроводностей перхлоратов аммония, рубидия и цезия. Хотя следует заметить, что аналогичная величина для перхлората оксония на девять порядков выше.

2. «Эстафетный» механизм

В отличие от других ионов перенос протона никогда не протекает в одну стадию и сводится обычно к чередованию прыжков вдоль линии водородной связи и поворотов протонсодержащих группировок. Причем следует отметить, что необходимым для осуществления переноса условием является избыточность потенциальных водородных связей по сравнению с числом имеющихся в системе протонов. Условие это, как показано выше, в гидратах неорганических кислот и кислых солей должно выполняться практически всегда. Такого типа «водородные связи», не содержащие протон, называются L-дефектами Бьеррума. Соответственно, D-дефект Бьеррума — водородная связь с двумя протонами. Образование таковых легко представить, повернув молекулу воды в структуре льда на 120° относительно одной из водородных связей. D-Дефекты должны иметь чрезвычайно высокую энергию, в связи с чем ряд исследователей считает их существование принципиально невозможным, хотя авторы³⁶ нашли в $\text{H}_{3.33}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ водородную связь длиной 1.91 Å и полагают, что ее чрезвычайно малая длина обусловлена именно нахождением на ней двух протонов. Заметим, что других подтверждений этого неоднозначного факта не было.

Рассмотрим гипотетическую систему, содержащую ионы оксония и анионы XO_4^{n-} , предположив, что в ней уже присутствуют в качестве дефектов молекулы воды, образовавшиеся при диссоциации оксония. Для нее процесс переноса можно представить схемой



При этом стадией, лимитирующей перенос протона, должна являться стадия с максимальной энергией активации. Энергия активации переноса протона вдоль линии водородной связи (стадии *a* и *c*) резко возрастает с ростом ее длины,³³ а энергия активации вращения фрагмента $\text{X}-\text{O}-\text{H}$ относительно связи $\text{X}-\text{O}$ (стадия *b*), напротив, понижается.³⁴ Из этого следует, что существует некоторая оптимальная длина водородных связей, при которой подвижность протона должна быть максимально высокой. Пользуясь данными,^{33,34} можно заключить, что при близости протоноакцепторных способностей участвующих в переносе атомов кислорода минимальной энергией активации (порядка $15-20$ кДж·моль⁻¹) должны характеризоваться системы с длиной водородных связей ~ 2.8 Å.

Примером переноса протонов по эстафетному механизму могут служить моногидраты кислых сульфатов индия и таллия состава $\text{H}_3\text{OM}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 1), описанные нами в работе.¹² Стрелками обозначено направление перемещения ионов водорода, приводящее к этому изменению (перескоки протона и вращение протонсодержащих групп). В окружение каждого иона оксония входят шесть равноценных атомов кислорода аниона, однако только три из них одновременно могут образовывать с ним водородные связи.³⁷ Таким образом, на три реальные водородные связи в системе изначально приходится три L-дефекта Бьеррума. Образование протон-

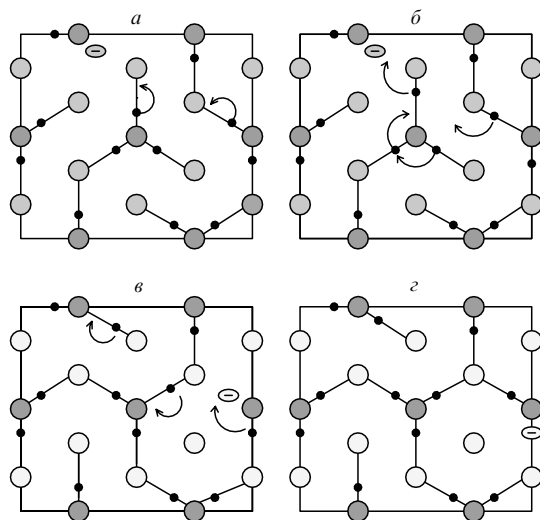


Рис. 1. Схема переноса протона в $\text{H}_3\text{OM}(\text{SO}_4)_2$; $a-g$ — последовательно изменяющиеся конформации системы; ● — кислород оксония; ○ — кислород аниона

ных дефектов происходит по реакции (7) и, судя по константе ее равновесия, которую легко оценить с помощью спектров ЯМР при 77 К, величина ΔG этого процесса близка к $1.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергия активации вращения ионов оксония для этих соединений составляет всего $18 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, причем важную роль в ее понижении играет избыточность акцепторов водородной связи.³⁴ Вращение группировки $\text{S}-\text{O}-\text{H}$ осуществляется еще проще, так как сопряжено с разрывом лишь одной водородной связи и поворотом относительно одинарной связи $\text{S}-\text{O}$. С другой стороны, перенос протона вдоль водородных связей с длиной $2.87 \text{ \AA}$ и близкой протонакцепторной способностью атомов кислорода по данным³³ должен характеризоваться энергией активации $\sim 33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, которая в таком случае лимитирует его подвижность в целом. Таким образом, из уравнений (4) и (5) нетрудно получить величину энергии активации, равную $E \approx 33 + 0.7 = 33.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при экспериментальных величинах $30-34 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Подобным же образом происходит перенос протона и в ряде других гидратов кислот и кислых солей, в частности в перхлорате оксония.^{38,39} Электропроводность этого соединения резко возрастает в ходе фазового перехода первого рода при 250 К ,^{33,38} после которого ионы оксония переходят в состояние изотропного вращения⁴⁰ в окружении семи атомов кислорода, удаленных от них на расстояние $2.86-3.40 \text{ \AA}$.⁴¹ Следует заметить, что наличие фазовых переходов, приводящих к возрастанию протонной проводимости, для таких соединений весьма характерно.^{19,39}

Чаще всего, как и в приведенных выше примерах, подвижность протона лимитируется стадией его переноса вдоль направления водородной связи, однако для наличия протонной проводимости строго необходимым является вращение протонсодержащих группировок. Характерным примером соединения, в котором протонная проводимость чрезвычайно низка ввиду затрудненности вращения протонсодержащих группировок является октагидрат серной кислоты. Бесконечные плоские сетки $(\text{H}_5\text{O}_4)_n^{2+}$ в нем построены на основе ионов H_5O_2^+ с $R(\text{O}-\text{O}) = 2.447 \text{ \AA}$ и эквивалентными атомами кислорода. Каждый фрагмент OH_2 этих ионов является донором водородных связей с анионом и молекулой воды, характеризующихся равной длиной — $2.654 \text{ \AA}$. В свою очередь, молекулы воды образуют H -связи с анионом ($2.735 \text{ \AA}$) и с аналогичными молекулами (2.762 и $2.765 \text{ \AA}$), причем в двух последних связях каждый из участников с

Некоторые характерные энергии активации и частоты элементарных актов переноса протона.

Процесс	Частота, Гц	E_a , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Ссылки
Реориентация полиатомных ионов	$10^{11} - 10^{12}$	< 10	44
Реориентация межслоевых молекул воды или воды «цеолитного» типа	$10^7 - 10^{12}$	$20 - 30$	30, 32, 44
Реориентация координированной воды	10^9	$20 - 30$	44
Протонные прыжки	$10^8 - 10^{10}$	20	30, 32, 44
Диффузия кислорода	10^9	80	30

равной вероятностью может выступать в качестве донора или акцептора протона.⁴² Обращает на себя внимание близость еще двух непосредственно не связанных друг с другом молекул H_2O . Таким образом, структура $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$, казалось бы, является идеальной для протонных проводников, однако образование в ней большого числа прочных водородных связей препятствует вращению протонсодержащих группировок. Это, в свою очередь, препятствует переносу протонов, которые, по полученным нами данным,⁴³ не переходят в подвижное состояние вплоть до температуры плавления.

В литературе описан ряд твердых протонпроводящих электролитов, проводимость которых лимитируется различными этапами переноса протона. К сожалению, в большинстве работ это отнесение не является достаточно обоснованным, а базируется лишь на величинах энергии активации протонного переноса (что не всегда лишено здравого смысла). Некоторые характерные частоты и энергии активации элементарных актов переноса протона, имеющиеся в литературе, приведены в таблице.

На наш взгляд, эти данные могут быть использованы для первичного сопоставления энергетических и частотных параметров процессов, обуславливающих проводимость. Так, из них следует, например, что процесс переноса вряд ли может лимитироваться стадией вращения полиатомных ионов, таких как HPO_4^{2-} , HSeO_4^- и т.д. Для некоторых веществ параметры приведенных в таблице процессов могут выходить за эти рамки.¹⁶

В реальных структурах длина одного акта переноса протона должна иметь значение $\sim 3 \text{ \AA}$. Подставляя это значение наряду с ранее оцененной минимальной энергией активации $15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в уравнение (3), можно получить для подвижности протонов величину $8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Объединяя ее с максимальной концентрацией носителей, получаем из уравнения Френкеля (5) для эстафетного механизма $A_{\text{max}} = 3.3 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\sigma = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

3. Гротгусовский механизм

Структуры многих твердых электролитов с протонной проводимостью характеризуются большим количеством практически эквивалентных атомов кислорода, образующих, тем не менее, различные протонсодержащие группировки (H_3O^+ и H_2O , OH^- и H_2O). Для переноса протона в таких системах реализуются наиболее благоприятные условия. Идеальным протонным проводником мог бы оказаться лед, однако этому препятствует низкая концентрация носителей электричества (10^{-7}) и низкая вращательная подвижность молекул воды в нем. Ситуация кардинально меняется при введении в льдоподобную структуру ионов оксония или гидроксид-ионов. При этом резко возрастает концентрация носителей

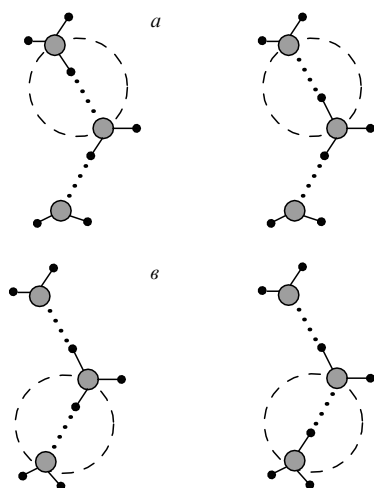


Рис. 2. Схема переноса протона по механизму Гротгуса (окружностями выделена короткая водородная связь)⁴⁸; а–г — последовательно изменяющиеся конформации системы

и протонная подвижность, причем в первую очередь стимулируется вращательная подвижность протонсодержащих группировок.^{45,46} Совокупность перечисленных фактов, однако, не объясняет аномально высокой подвижности протона в такой системе, которая как минимум на порядок выше аналогичных значений для других ионов в водных растворах, и в ряде других соединений. Труднообъяснимой представляется и полученная в предыдущем разделе величина максимальной электропроводности для эстафетного механизма $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, сопоставленная с электропроводностью высоководных гетерополикислот $0.17 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Одной из причин, обуславливающих эти факты, является эквивалентность протонов H_3O^+ и H_2O . Согласно Хаггинсу⁴⁷ и Цунделю⁴⁸, перенос протона в таких системах можно представить как структурную миграцию ионов H_3O_2^+ (рис. 2). Такая модель протонного переноса напоминает известную сказку о соревнованиях по бегу между ежом и зайцем, в которой на конечном пункте запыхавшегося зайца ожидал еж-близнец. При этом Цундель отмечает, что перескок протона происходит на фоне колебаний системы атомов кислорода, что приводит к смещению наиболее короткой связи (переход от рис. 2,б к 2,г). Это условие несомненно облегчает миграцию протона,^{48,49} хотя не является необходимым.

Строго говоря, приведенная схема описывает лишь поляризацию системы, а для обеспечения протонной проводимости необходима также переориентация вновь образующихся

протонсодержащих группировок. Легко заметить, что поворот любой из них приведет к образованию D-дефекта Бьеррума. Поэтому существует мнение, что такой поворот осуществляется взаимосогласованно, т.е. поворот одной молекулы воды приводит к повороту второй, третьей и т.д. с небольшим отставанием по фазе. В результате перемещение D-дефекта происходит кооперативно и волнообразно (этот механизм часто называют солитонным). Быстрый процесс переноса протона в целом, заключающийся в чередовании его перескоков между эквивалентными протонсодержащими группировками с их поворотом получил название механизма Гротгуса. При этом совокупность перечисленных факторов приводит к огромной длине кооперативного протонного прыжка, который в данном случае скорее можно назвать «длиной свободного пробега». Так, для гетерополикислот длина свободного пробега, оцененная по уравнению (4), достигает 100 Å.

Механизм этот довольно широко распространен не только для гидратов кислых солей,^{50,51} но и для оснований.^{14,52} Таким образом, происходит перенос протона в $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Этот процесс является достаточно показательным и хорошо изучен, поэтому его рассмотрение представляется целесообразным, несмотря на то, что формально оно выходит за рамки данного обзора. Ниже 229 К $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии со структурно неэквивалентными группами OH^- и H_2O , образующими плоскую сетку (рис. 3). Этот вывод подтверждается также и данными ЯМР ^2D (см.⁵²). Однако выше этой температуры наблюдается фазовый переход, сопровождающийся переходом моноклинной решетки в гексагональную со структурно эквивалентными атомами кислорода. При этом на симметричной водородной связи с $R(\text{O}-\text{O}) = 2.64 \text{ Å}$ имеется два возможных положения атома водорода, отстоящих друг от друга на расстояние 1 Å. Перенос протона между ними характеризуется частотой $8 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$. Сочетание последнего с вращением протонсодержащих группировок с частотой $2.8 \cdot 10^9 \text{ Гц}$ приводит к возникновению в $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ двумерной диффузии протонов, осуществляющейся по механизму Гротгуса.⁵² Подобного же типа разупорядоченность наблюдается и в $\text{RbOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором гидроксильные группы участвуют в образовании четырех водородных связей с молекулами воды.⁵³

Протонгидратная подрешетка состава $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ с трехмерным каркасом водородных связей образуется и в высоководных гидратах гетерополикислот. Многовариантность передачи протона обеспечивает чрезвычайно высокую электропроводность этих соединений, убывающую по мере понижения степени гидратации.^{9–11}

IV. Перенос протона по поверхности частиц

В большинстве случаев поверхность частиц вещества составляет лишь небольшую его часть, поэтому и вклад ее в электропроводность мал. Однако ситуация кардинально меняется при переходе к таким веществам, как гидратированные оксиды поливалентных элементов. Рентгенофазовый анализ последних зачастую показывает присутствие линий, сходных с соответствующими линиями оксидов и отличающихся в основном большей шириной. Это позволяет предположить, что они имеют глобулярную структуру,^{54,55} изображенную для гидроксида олова на рис. 4.

Внутренняя часть глобул имеет состав близкий к составу оксида соответствующего металла, однако на поверхности глобул имеется достаточно большое количество OH -групп, молекул воды и, возможно, анионов, захваченных из раствора. Расположенные на поверхности заряженные частицы высокоподвижны и могут легко обмениваться при контакте с раствором.^{54,55} Некоторая доля молекул воды расположена в межзеренном пространстве и, удерживаясь лишь водородными связями, оказывается легкоподвижной.^{55,56} В целом

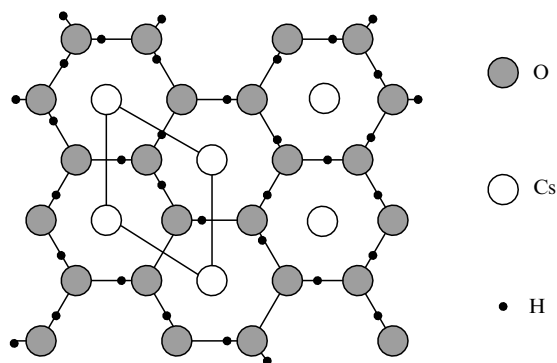


Рис. 3. Схема строения $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

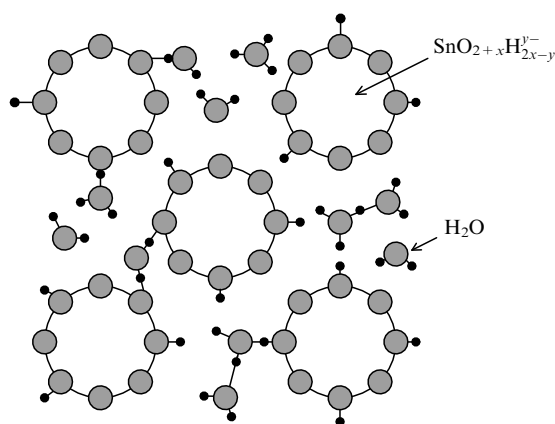
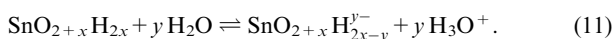


Рис. 4. Схема строения $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

состав гидроксида олова может быть описан формулой $\text{SnO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом на каждый атом олова приходится $(2+x)$ атомов кислорода. Для частиц размером 25 Å $x = 0.6$, а для 100 Å $x = 0.15$ (см.⁵⁴). В англоязычной литературе для таких соединений введен специальный термин «particle hydrates»; в русскоязычной литературе они иногда называются «глобулярными гидратами», хотя это название не является общепринятым. Кислотная природа гидроксильных групп в $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к их частичной диссоциации по механизму



Таким образом, в межзеренном пространстве находится высокоподвижный раствор состава $y\text{H}^{+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который и обуславливает высокую электропроводность этого соединения, достигающую при комнатной температуре $3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Очевидно, что процесс переноса протона при этом протекает по механизму Гротгуса.

Ярким примером соединений с таким механизмом переноса протона являются высоководные гидраты гетерополи-кислот. Роль глобул с радиусом около 12 Å в них играют гетерополианионы, в которых все три OH-группы полностью диссоциированы. Этим, по-видимому, определяется экстремально высокая электропроводность данных соединений.⁹ Более крупные частицы образуют и нерастворимые вольфрамфосфаты щелочных металлов, обладающие ионообменными (по катиону) свойствами и протонной проводимостью до $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.⁵⁷). В качестве такого рода системы с минимальным размером частиц (в качестве которых выступают анионы) можно рассматривать допированный сильными кислотами лед.

Одним из наиболее известных протонных проводников является гидратированный кислый фосфат циркония. В зависимости от степени кристалличности и влажности атмосферы его электропроводность меняется на 5 порядков, что указывает на определяющую роль в ней межкристаллитной составляющей. При этом подвижность поверхностных протонов на четыре порядка выше, чем в объеме.^{58, 59} Замена OH-групп на фрагменты $-\text{C}_x\text{H}_y\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}_x\text{H}_y\text{COOH}$ или сорбция на части из них объемных аминов приводит к существенному повышению межплоскостного расстояния в слоистых фосфатах типа $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По замыслу авторов работ^{60–64} это могло бы привести к приобретению всем материалом свойств, которыми обладает его поверхность. К сожалению, эта идея не нашла практического подтверждения. Максимальная электропроводность таких соединений, достигающая $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре^{60–64} и влажности 90 %, видимо, обусловлена той же поверхностной составляющей. Кроме того, авторами выска-

зано предположение, что в соединениях, содержащих кислотные группы на конце гибкого углеводородного радикала ($-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{COOH}$), перенос протона может осуществляться в момент их наибольшего сближения в процессе колебаний.

V. Некоторые особенности твердых протонпроводящих электролитов

Нет сомнения в том, что величина протонной проводимости и само ее наличие у вещества в первую очередь зависят от его структурных особенностей. Так, необходимым требованием является реализация непрерывной сетки водородных связей или возможность ее образования при вращении протонсодержащих группировок. Кроме того, как было показано выше и в работе³⁹, водородные связи должны иметь некоторую оптимальную длину и т.д.

Несмотря на это, можно достаточно уверенно очертить круг гидратов кислот и кислых солей, среди которых следует вести поиск материалов с высокой протонной проводимостью при сравнительно низких температурах. При этом удобно пользоваться классификацией, предложенной нами в работе⁶⁵, основанной на протонакцепторной способности кислотного остатка и его пространственном строении в структуре. Так, в солях слабых кислот (класс I, $pK_a > 3$) затруднен как сам процесс образования носителей, так и их перенос.

Соединения класса II ($-3 \leq pK_a \leq 3$) существенно лучше подходят для этой цели, так как в них перенос протона от аниона к молекулам воды и обратно происходит сравнительно легко. При этом для соединений класса IIa (протон в основном состоянии локализован на кислороде аниона) зачастую ограничением служит низкая степень гидратации и поэтому они чаще проявляют хорошую электропроводность лишь в мелкодисперсном состоянии ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). В соединениях класса IIb с изолированными анионами последние образуют с гидратированным протоном достаточно прочные водородные связи, что существенно ограничивает его подвижность. Хорошими протонными электролитами являются соединения класса IIб с объемными анионами, образующим каркасные структуры, большинство из них имеет слоистое строение ($\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Гидраты сильных кислот ($pK_a < -3$) склонны к образованию ионами H_3O^{+} , H_5O_2^{+} водородных связей с молекулами воды и, соответственно, к высокой степени гидратации.⁶⁵ Поэтому, несмотря на некоторую затрудненность передачи протона от протонгидратной подрешетки к аниону (которая впрочем сравнительно легко протекает, например, в перхлорате оксония), в данном случае наиболее вероятен перенос протона по механизму Гротгуса ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Поэ-тому именно среди таких веществ обнаружены соединения с максимальной протонной проводимостью. Особенно целесообразен поиск протонпроводящих электролитов среди высоководных гидратов класса III. Ограничением их использования может являться их склонность к изменению гидратного состава (выветриванию или поглощению влаги).⁶⁵

Литература

1. S.Kamasaki. *Mem.Fac.Tecnol., Tokio Metrop.Univ.*, 35, 3621 (1985)
2. A.Sawata, K.Tsuneoyoshi, J.Mizuscki. *Solid State Ionics*, **40–41**, 415 (1990)
3. M.Iwahara, T.Esaka, H.Uchida, T.Yamauchi, K.Ogaki. *Solid State Ionics*, **18–19**, 1003 (1985)
4. H.Kawase, S.Ito, S.Nariki, N.Koura, N.Yoneda. *Solid State Ionics*, **40–41**, 448 (1990)
5. N.Miura, K.Kanamaru, Y.Shimizu, N.Yamazoe. *Solid State Ionics*, **40–41**, 452 (1990)

6. C.G.Vagenas, S.Bebelis, I.V.Yenetekakis, P.Isiackaras, H.Karasali, C.Karavasilis. *ISSI Lett.*, **2**(2), 5 (1991)
7. К.Танабе. *Катализаторы и каталитические процессы*. Мир, Москва, 1993. С.176
8. M.Akimoto, M.Okamoto, H.Niiyamo. *Chem.Lett.Jpn.*, 501 (1985)
9. O.Nakamura, J.Kodama, I.Ogino, J.Miyakeet. *Chem.Lett.*, 17 (1979)
10. Л.О.Атовмян, Л.И.Ерофеев, А.И.Коростелева, Л.С.Леонова, В.П.Тарасов, Е.А.Укше, В.Г.Штейнберг. *Хим. физика*, **3**, 1518 (1984)
11. A.T.Howe, M.G.Shilton. *J. Solid State Chem.*, **34**, 149 (1980)
12. А.Б.Ярославцев, Е.К.Чернова, З.Н.Прозоровская, В.Ф.Чуваев. *Электрохимия*, **26**, 1456 (1990)
13. Е.А.Укше, Л.С.Леонова, А.М.Михайлова. *Электрохимия*, **24**, 110 (1988)
14. N.Kuriyama, T.Sakay, H.Miyamura, G.Mariotto. *Solid State Ionics*, **40–41**, 906 (1990).
15. G.Alberti. *Inorganic Ion Exchange Membranes*, **7**, 1 (1976)
16. А.Б.Ярославцев, З.Н.Прозоровская, В.Ф.Чуваев, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **301**, 153 (1988)
17. А.Б.Ярославцев, З.Н.Прозоровская, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1100 (1990)
18. А.П.Марценюк-Кухарук. Дис. канд. ... хим. наук. Киев, 1988; В.В.Потоцкая, Т.А.Карасева, А.П.Марценюк-Кухарук. *Теорет. и экспер. химия*, **24**, 111 (1988)
19. Н.Г.Хайновский, Э.Ф.Хайретдинов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 84 (1986)
20. S.Chandra, N.Singh, A.Hashmi. *Proc. Indian. Acad. Sci.*, **52A**, 338 (1986)
21. А.Б.Ярославцев, Е.М.Ярославцева, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2769 (1990)
22. Е.А.Укше, Л.С.Леонова, Л.О.Атовмян, А.И.Коростелева, Л.И.Ерофеев, В.П.Тарасов, В.Г.Штейнберг. *Докл. АН СССР*, **285**, 1157 (1985)
23. Т.А.Карасева, Т.М.Литюга, А.В.Городынский. *Докл. АН СССР*, **265**, 123 (1982)
24. E.Skou, I.G.Krogh Andersen, E.Krogh Andersen, M.Casciola, F.Guerrini. *Solid State Ionics*, **35**, 59 (1989)
25. E.Skou, R.Palombari, F.Guerrini, M.Casciola. *Solid State Ionics*, **46**, 129 (1991)
26. M.Casciola, R.Palombari. *Solid State Ionics*, **47**, 155 (1991)
27. А.Б.Ярославцев, З.Н.Прозоровская, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1379 (1990)
28. K.D.Kreuer, W.Weppner, A.Rabenau. *Mat. Res. Bull.*, **17**, 501 (1982)
29. A.T.Home, M.G.Shilton. *J. Solid State Chem.*, **34**, 149 (1980)
30. K.D.Kreuer. *J. Mol. Struct.*, **177**, 265 (1988)
31. Л.В.Кобец, В.Л.Филимонов. *Изв. АН СССР. Неорганич. мате-риалы*, **24**, 1327 (1988)
32. С.Б.Луксянис, Г.Э.Боярс, К.С.Питре, А.Р.Луске, Р.А.Вайткус, А.С.Орлюкас, Р.А.Мизерис. *Лит. физ. сб.*, **28**, 257 (1988)
33. M.Janik, M.Rashawalsku, J.A.Janic. *Physics*, **72**, 168 (1974)
34. А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **39**, 585 (1994)
35. N.J.Clyden. *Solid State Ionics*, **29**, 117 (1987)
36. R.Haser, C.Pennel, M.Pierrot. *Acta Crystallogr.*, **B28**, 2548 (1972)
37. А.Б.Ярославцев, З.Н.Прозоровская, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **33**, 1144 (1988)
38. A.Potier, D.Rousselet. *J. Chim. Phys., Phys.-Chim. Biol.*, **70**, 873 (1973)
39. A.Potier. *Optica Pure, Aplicada*, **21**, 7 (1988)
40. M.A.Herzog-Cance, G.Potier, A.Potier. *Adv. Mol. Relax. Intereet. Proc.*, **14**, 245 (1979)
41. F.S.Lee, G.B.Carpenter. *J. Phys. Chem.*, **63**, 279 (1959)
42. D.Mootz, A.Merschenz-Quarck. *Z. Naturforsch.*, **42B**, 1231 (1987)
43. А.Б.Ярославцев, В.Ф.Чуваев, З.Н.Прозоровская, Е.М.Ярославцева. *Журн. неорг. химии*, **28**, 2979 (1983)
44. Ph.Colomban, J.C.Badot. *Solid State Ionics*, **61**, 55 (1993)
45. R.Mourer. *Suche nach Scheller Proton Begung in Mineralsauren eine Kernresonanzstudie*. Vorgelegte Dissertation, Berlin, 1986
46. Y.F.Zaretskii, V.A.Petrenko, V.A.Chesnakov. *Phys. Status Solidi A.*, **109**, 373 (1988)
47. M.L.Haggins. *J. Phys. Chem.*, **40**, 723 (1936)
48. E.G.Weidemann, G.Zundel. *Z. Naturforsch.*, **25A**, 627 (1970)
49. J.Esquivel, J.F.Mota-Segreda. *Int. J. Quantum. Chem.*, **38**, 522 (1990)
50. M.Catti, C.M.Mari, E.Cazzanelli, G.Mariotto. *Solid State Ionics*, **40–41**, 900 (1990)
51. C.M.Mari, F.Bonino, M.Catti, R.Pasinetti, S.Pizzini. *Solid State Ionics*, **18–19**, 1013 (1986)
52. J.Gallier, B.Toudic, M.Stahn, R.E.Lechner, H.Dachs. *J. Phys. (Paris)*, **49**, 949 (1988)
53. H.Jacobs, A.Schardey. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **565**, 34 (1988).
54. A.Clearfield. *Chem. Rev.*, 125 (1988)
55. А.В.Ерин, З.Н.Прозоровская, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **38**, 200 (1993)
56. З.Н.Прозоровская, В.В.Паршуткин, А.Б.Ярославцев, А.И.Мун. *Журн. неорг. химии*, **30**, 67 (1985)
57. А.Б.Ярославцев, В.Ф.Чуваев, Е.М.Ярославцева. *Журн. неорг. химии*, **39**, 955 (1994)
58. M.Casciola, D.Bianchi. *Solid State Ionics*, **17**, 287 (1985)
59. V.Sadaoka, M. Matsugushi, V. Sakai, S. Mitsui. *J. Mater. Sci.*, **23**, 2666 (1988)
60. G.Alberti, U.Costantino, M.Casciola, R.Vivani, A.Peraio. *Solid State Ionics*, **46**, 61 (1991)
61. G.Alberti, U.Costantino, M.Casciola, A.Peraio, E.Montoneri. *Solid State Ionics*, **50**, 315 (1992)
62. G.Alberti, M.Casciola, R.Palombari, A.Peraio. *Solid State Ionics*, **58**, 339 (1992)
63. M.Casciola, S.Chieli, U.Costantino, A.Peraio. *Solid State Ionics*, **46**, 53 (1991)
64. M.Casciola, U.Costantino, A.Colevi, A.Peraio. *Solid State Ionics*, **61**, 245 (1993)
65. А.Б.Ярославцев, З.Н.Прозоровская, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1645 (1990).

PROTON CONDUCTIVITY OF INORGANIC HYDRATES

A.B.Yaroslavtsev

Higher Chemical College of the Russian Academy of Sciences

9, Miusskaya sq., 125820 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095) 200–4204

The systematic analysis of wide class of inorganic proton conducting hydrates has been carried out. The possible defect formation and proton transfer mechanism are discussed and illustrated for some substances. The main directions for the search of the new solid state ionics with high proton conductivity at room temperature are determined.

Bibliography — 65 references.

Received 22nd April 1994