

*На правах рукописи*



**ЯРОШЕНКО Федор Александрович**

**ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТОЙ**

**Специальность 02.00.04 – Физическая химия**

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Челябинск 2020

Работа выполнена на кафедре аналитической и физической химии  
ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

**Научный руководитель:**

Бурмистров Владимир Александрович, доктор физико - математических наук, профессор, декан химического факультета ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск

**Официальные оппоненты:**

Ярославцев Андрей Борисович, доктор химических наук, профессор, член - корреспондент Российской академии наук, заведующий лабораторией ионики функциональных материалов ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва.

Кузьмин Антон Валериевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрохимического материаловедения ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

**Ведущая организация:** ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» г. Екатеринбург

Защита состоится «28» октября 2020 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 созданном при ФГАОУ ВО «ЮУрГУ НИУ» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, главный учебный корпус, ауд. 1001

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВО «ЮУрГУ НИУ» и на сайте [https://www.susu.ru/sites/default/files/dissertation/dissertaciya\\_yaroshenko.pdf](https://www.susu.ru/sites/default/files/dissertation/dissertaciya_yaroshenko.pdf)

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета. Факс: +7 351 267 91 23, e-mail: morozovsi@susu.ru

Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2020 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.298.04  
кандидат физ.-мат. наук, доцент



С.И. Морозов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** В настоящее время возрос интерес к поиску новых низкотемпературных протонных проводников, обладающих высокой проводимостью. Твердые электролиты и композиты на их основе позволяют создать электрохимические источники тока и низкотемпературные топливные элементы [1 - 3].

Основными полимерами, на основе которых создаются композиционные материалы, являются мембраны Nafion, полибензимидазолы, сульфокатионитная мембрана МФ-4СК и поливиниловый спирт. Модификация мембран неорганическими допантами приводит к улучшению их характеристик [4 - 6].

Известными соединениями, обладающими высокой протонной проводимостью, являются гетерополикислоты (ГПК). Допирование полимерных мембран ГПК приводит к возрастанию протонной проводимости при низкой относительной влажности воздуха, что связано с увеличением влагосодержания и появлением дополнительных носителей заряда [3, 5]. Существенным недостатком многих ГПК является растворимость в воде, что может привести к вымыванию их из мембран при работе в устройствах [1, 4]. В связи с этим актуальным является поиск новых неорганических материалов, обладающих протонной проводимостью и низкой растворимостью.

К таким соединениям можно отнести полисурьмяную кислоту (ПСК) [7, 8]. В [8] описано получение композиционных материалов на основе ПСК и различных полимеров. Однако исследования протонной проводимости композиционных материалов на основе ПСК и мембран МФ-4СК и поливинилового спирта (ПВС) не проводились.

По-видимому, неорганический компонент, вводимый в полимерную мембрану, должен во многом изменять ее физико-химические свойства. Поэтому исследование влияния различных факторов на протонную проводимость композиционных материалов представляет определенный интерес. Следует отметить, что механизм ионного транспорта в композиционных материалах должен существенно отличаться от процессов переноса в неорганических твердых электролитах. Поэтому исследование их физико-химических свойств представляет научный интерес, так как позволяет разработать основы транспорта протонов в сложных системах, содержащих неорганический твердый электролит и полимерную матрицу. Важным фактором является и то, что понимание процессов переноса протонов позволит синтезировать новые композиционные материалы, обладающие высокой протонной

проводимостью, что является перспективным направлением и определяет актуальность поставленных задач.

Важность проблематики работы подтверждена включением отдельных ее этапов в проекты, поддержанные Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 18-33-00269).

**Цель работы** изучить физико-химические свойства и протонную проводимость ПСК и гибридных мембран на основе полимеров МФ-4СК, поливинилового спирта, содержащих полисульфамную кислоту.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- получение новых протонпроводящих композиционных материалов на основе перфторированных мембран МФ-4СК – ПСК и ПВС – ПСК;
- определение состава и структуры фаз, образующихся при нагревании полисульфамной кислоты и физико-химических характеристик разложения композиционных мембран;
- установление зависимости диэлектрической релаксации и протонной проводимости ПСК и композиционных мембран от температуры и относительной влажности воздуха;
- установление механизмов протонного транспорта в ПСК и композиционных мембранах.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Методики синтеза гибридных мембран на основе полисульфамной кислоты и полимеров - поливинилового спирта и МФ-4СК, с различным соотношением компонентов.

2. Термолиз ПСК и гибридных мембран, изменение протонгидратной подрешетки при нагревании, состав и структура образующихся фаз ПСК в температурном интервале 298 – 670 К и определение термической устойчивости гибридных мембран.

3. Диэлектрические характеристики полученных гибридных мембран и ПСК в широком интервале температур и их связь с транспортом протонов в исследуемых соединениях.

4. Протонная проводимость ПСК и полученных гибридных мембран, и влияние на величину проводимости относительной влажности воздуха и температуры.

5. Механизм протонного транспорта и протонной проводимости в ПСК и полученных гибридных мембранах на основе МФ-4СК и ПВС.

#### **Научная новизна.**

1. Впервые с помощью метода масс - спектрометрии показано, что протоны удерживаются в структуре ПСК вплоть до 670 К, а удаление кислорода начинается выше 770 К. Определен состав образующихся фаз.

2. Впервые проведены исследования диэлектрической релаксации и протонной проводимости ПСК в полученных композиционных

материалах в широком интервале температур 220 – 480 К и определены их диэлектрические характеристики, величина и энергия активации протонной проводимости.

3. Впервые показано, что протонная проводимость полученных композиционных материалов существенно зависит от относительной влажности. Для влажности 10% протонная проводимость МФ-4СК + ПСК превышает проводимость мембраны МФ-4СК более, чем на порядок, что свидетельствует о повышении влагосодержания и количества протонов при введении в мембрану ПСК.

4. Впервые установлены модели транспорта протонов в композиционных мембранах, основывающиеся на изменении характера связи, состава и структуры протонгидратной подрешетки.

#### **Практическая значимость работы**

Впервые получены и охарактеризованы физико-химическими методами композиционные мембраны на основе поливинилового спирта и перфторированной мембраны МФ-4СК с ПСК, сохраняющие высокие транспортные свойства в широком диапазоне влажности и температур. Полученные материалы могут быть рекомендованы для создания датчиков влажности, сенсорных устройств и низкотемпературных топливных элементов.

**Личный вклад автора.** Диссертантом получены основные экспериментальные данные и проведена их обработка и анализ, разработаны методы синтеза и осуществлен синтез исследуемых образцов, изучены транспортные свойства различными методами, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, и выводы.

**Апробация работы.** Результаты исследований представлены на X международной конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2014); 12-ом совещании (с международным участием) «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2014); международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015); III Всероссийской конференции (с международным участием) «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2015); III Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2015); II Всероссийской конференции (с международным участием) "Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов" (ИТССС-2015), (Новосибирск, 2015); XIII международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», посвященном памяти профессора Укше Е. А. (Черноголовка, 2016); международной конференции «Термический

анализ и калориметрия» (Санкт-Петербург, 2016); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2016», XI семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Всероссийской конференции (с международным участием) «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017); первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017); 14-м международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2018); VIII Всероссийской конференции (с международным участием), посвященной 100-летию Воронежского государственного университета «ФАГРАН-2018», «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2018); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 24 работы, из них 7 статей – в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России, и 17 тезисов докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 131 странице печатного текста, содержит 52 рисунка и 8 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 146 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность сотрудникам НОЦ «Нанотехнологии» ФГАОУ ВО «Южно-Уральского государственного университета (НИУ)» за участие в получении части экспериментального материала.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение.** Во введении обсуждается актуальность темы исследований, сформулированы цель и основные положения, выносимые на защиту, отмечены научная новизна и практическая ценность, указан личный вклад автора, дается краткое содержание диссертации по главам.

**Глава I** посвящена литературному обзору и состоит из двух разделов и восьми подразделов, в которых обсуждаются строение, физико-химические и транспортные свойства неорганических твердых электролитов, полимерных мембран и гибридных материалов. Особое внимание уделено структуре протонгидратной подрешетки и протонной проводимости полисульфамных кислот, перфторированных мембран МФ-

4СК и поливинилового спирта. В заключении сформулированы задачи и этапы исследования.

**В главе II** описаны условия синтеза объектов исследования и кратко охарактеризованы основные методы исследования и соответствующее оборудование.

Синтез ПСК осуществляли по известной методике путем гидролиза предварительно окисленного азотной кислотой хлорида сурьмы (III) с последующей отмывкой и сушкой. Композиционные мембраны на основе ПСК и поливинилового спирта были синтезированы методом полива путем смешения 5% - ного раствора ПВС в воде и мелкодисперсного порошка ПСК. Синтез гибридных мембран на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК и ПСК осуществляли методом *in situ* путем выдерживания МФ-4СК в растворе прекурсора ( $\text{SbOCl}_3$ ) с последующим гидролизом в дистиллированной воде. Гибридные мембраны на основе МФ-4СК и МФ-4СК + ПСК подвергали кондиционированию для приведения к стандартным условиям и перевода в водородную форму.

Образцы с различным влагосодержанием готовили путем выдерживания мембран в колбах с заданной относительной влажностью (RH). Измерения проводимости на переменном токе проводили с помощью импедансметра Elns Z-1000P (Z-1500J) в диапазоне частот 1 Гц – 2 МГц и интервале температур 220 – 470 К на специальной симметричной ячейке. Изменение температуры ячейки с образцом ниже комнатной осуществляли в термостате твердой углекислотой, а выше комнатной – с помощью трубчатой печи. Точность поддержания температуры составила  $\pm 1$  К. В ячейке использовали прижимные контакты из графита.

Термический анализ образцов проводили на термовесах Netzsch-TG в керамических тиглях. При исследовании состава выделяющихся газов использовали камеру с ячейкой термического анализатора квадрупольного масс - спектрометра Netzsch QMS 403C Aëolos, скорость нагрева составляла 10 К/мин.

Спектры ИК - поглощения ПСК, запрессованной в таблетку с KBr, регистрировали на ИК - Фурье - спектрометре Nicolet 380 в диапазоне  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ .

Рентгенофазовый анализ ПСК осуществляли с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance в интервале углов  $2\theta$  от 10 до 80 град при комнатной температуре. Полнопрофильный анализ осуществляли с использованием программы PowderCell 2.4.

**Глава III** посвящена уточнению состава ПСК, исследованию структуры протонгидрантой подрешетки, определению температурных

интервалов протекания процессов дегидратации и удаления кислорода, термической устойчивости композиционных мембран, полученных на основе ПВС - ПСК и МФ-4СК - ПСК.

Применение метода термогравиметрии совместно с масс - спектрометрией позволило установить, что процессы дегидратации ПСК протекают стадийно вплоть до 770 К, при более высокой температуре идут процессы восстановления пятивалентной сурьмы с выделением кислорода (рис.1). Согласно полученным данным, на первой стадии термических

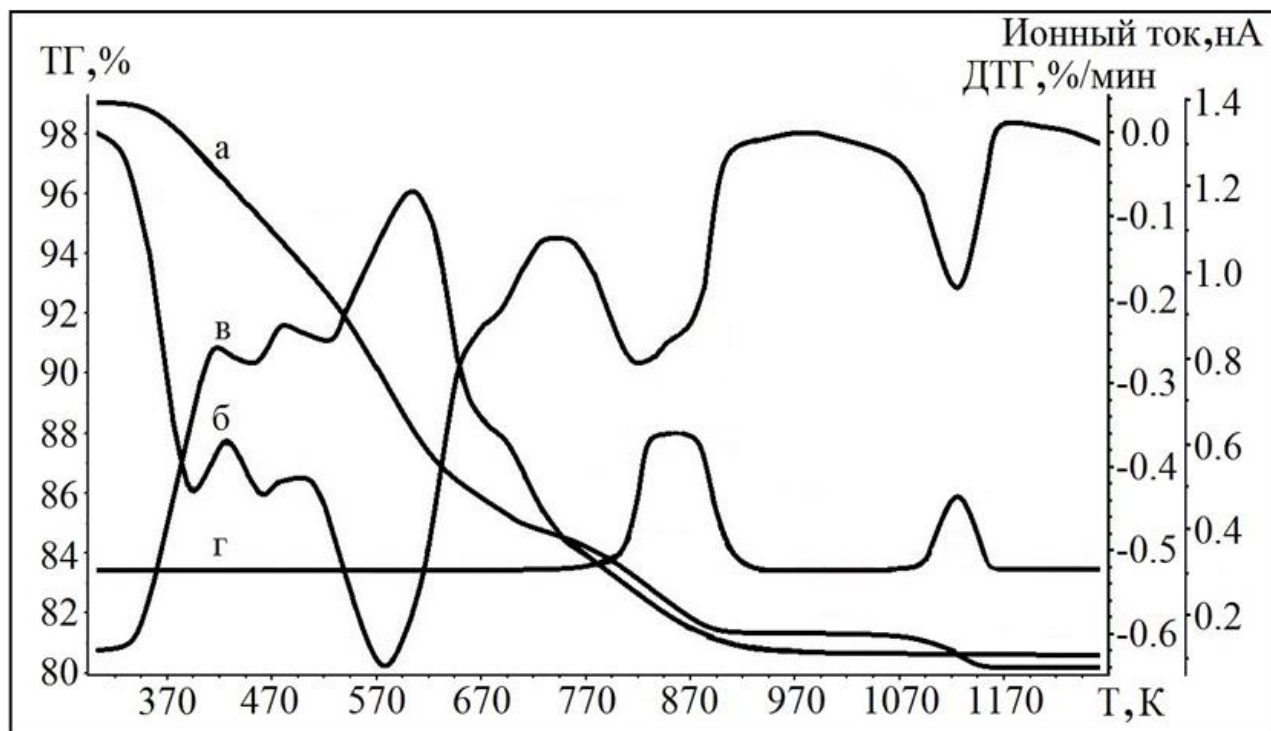
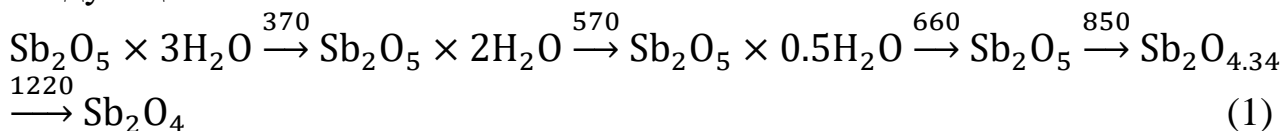


Рис. 1. Зависимость изменения массы ПСК (ТГ) (а), скорости изменения массы (ДТГ) (б) и интенсивности линий молекул воды (в) и кислорода (г) от температуры по данным термогравиметрии и масс-спектрометрии

превращений при 370 К происходит удаление из ПСК состава  $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$  одной молекулы воды, и в интервале температур 370 – 470 К образуется фаза состава  $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$  ( $P_1$  – фаза).

По данным термогравиметрии для каждой стадии термолиза были рассчитаны составы фаз. Процесс термолиза можно представить в виде следующей схемы:



Стадийность процессов дегидратации ПСК (1) может быть обусловлена наличием неэквивалентных протонных группировок, таких как ионы оксония, молекулы воды, гидроксила или одиночных протонов [7], это подтверждается данными ИК - спектроскопии (рис. 2). На спектрах наблюдается несколько полос поглощения. Сложную полосу



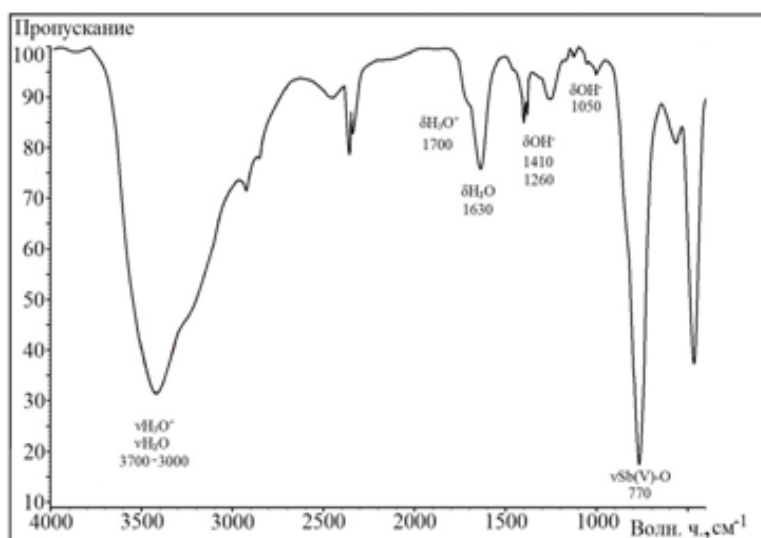


Рис. 2. ИК-спектр ПСК состава  $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$

полосы поглощения при 1260 и 1400  $cm^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям  $\delta(Sb^{+5}OH)$ , полоса поглощения при 1640  $cm^{-1}$  относится к деформационным колебаниям молекул воды, а полоса при 1700  $cm^{-1}$  – к деформационными колебаниями иона оксония. Полосы поглощения при 770 и 450  $cm^{-1}$  относят к валентным колебаниям ( $Sb^{+5} - O$ ) (рис. 2).

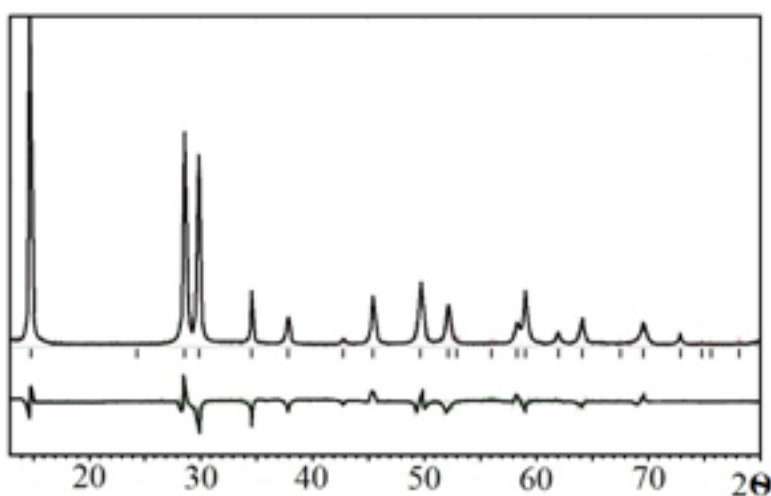


Рис. 3. Расчетная и экспериментальная рентгенограммы ПСК состава  $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$

типа пирохлора пространственной группы симметрии  $Fd\bar{3}m$ .

Методом Ритвельда с помощью программы PowderCell 2.6 было проведено уточнение структурных параметров ПСК. Это позволило предложить модель расположения ионов по правильной системе точек структуры типа пирохлора (табл.1).

поглощения в области 3000 – 3700  $cm^{-1}$  можно отнести к суммарному проявлению валентных колебаний молекул воды и ионов оксония. В области деформационных колебаний в спектре ПСК фиксируются четыре полосы поглощения при 1260, 1400, 1640 и 1700  $cm^{-1}$ . Сопоставляя частоты полос поглощения с литературными данными, можно заключить, что

#### Уточнение

расположения атомов и протонсодержащих группировок по позициям кристаллической решетки ПСК проводили методом полнопрофильного рентгеновского анализа.

Данные показывают, что фазы, полученные при термолитзе ПСК, имеют рентгенограммы с одинаковым набором рефлексов (рис.3), который можно отнести к структуре

Таблица 1

Распределение атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора и параметр элементарной ячейки

Фазы	Структурная формула	Кристаллографические позиции				$a, \text{Å}$	R, %
		16d	16c	48f	8b		
ПСК	$(\text{H}_3\text{O})_8\text{Sb}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$8\text{H}_3\text{O}^+$	$16\text{Sb}^{+5}$	$40\text{O}^{-2}, 8\text{OH}^-$	$8\text{H}_2\text{O}$	$10,358 \pm 0,0005$	9,88
$P_1$	$(\text{H}_3\text{O})_8\text{Sb}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_8$	-	$16\text{Sb}^{+5}$	$40\text{O}^{-2}, 8\text{OH}^-$	$8\text{H}_3\text{O}^+$	$10,342 \pm 0,0007$	8,73

Следует отметить, что удаление воды при температуре 370 К сопровождается изменением параметра элементарной ячейки от 10,358 Å для ПСК до 10,342 Å для  $P_1$ -фазы (табл.1), что свидетельствует о расположении молекул воды и ионов оксония в структуре ПСК. При этом эти группировки могут образовывать диаквоводородные ионы и располагаться в гексагональных полостях, сформированных атомами пентавалентной сурьмы и анионами кислорода. Удаление молекулы воды при температуре выше 370 К приводит к разрушению диаквоводородных ионов и образованию ионов оксония (табл. 1).

Термические исследования композиционных мембран на основе МФ-4СК и ПСК позволили изучить процессы термолиза, количество стадий и их температурные интервалы, установить количество введенной ПСК и показали, что в мембранах МФ-4СК + ПСК увеличивается

по сравнению с исходными мембранами МФ-4СК (Рис. 4.). Так, конечным продуктом химических превращений композитных мембран МФ-4СК+ПСК в интервале температур 298 – 970 К является  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ . Потеря массы в МФ-4СК + ПСК, связанная с удалением молекул воды в интервале 298 – 400 К, увеличивается в два раза по сравнению с исходными мембранами МФ-4СК.

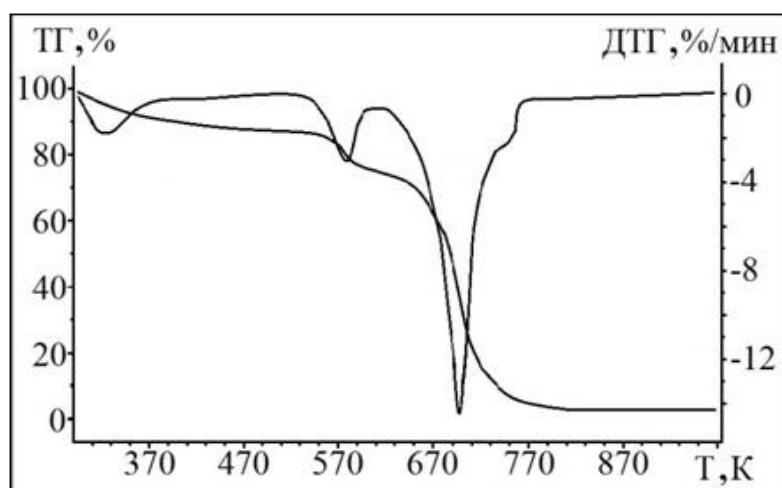


Рис. 4. Зависимость изменения массы (ТГ) (а) и скорости изменения массы (ДТГ) (б) мембраны МФ-4СК + ПСК от температуры

В IV главе приводятся данные исследования комплексного импеданса и диэлектрической релаксации ПСК, обусловленной протонной проводимостью в зависимости от температуры, состава образцов и влажности окружающей среды. Анализируются зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, электрического модуля, импеданса и протонной проводимости от частоты при различных условиях.

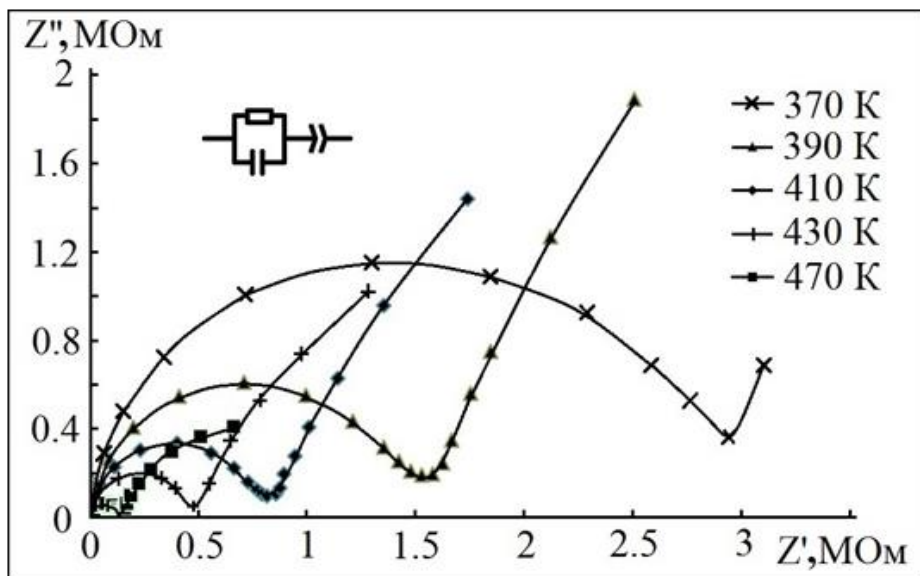


Рис. 5. Годографы  $P_1$ -фазы состава  $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$

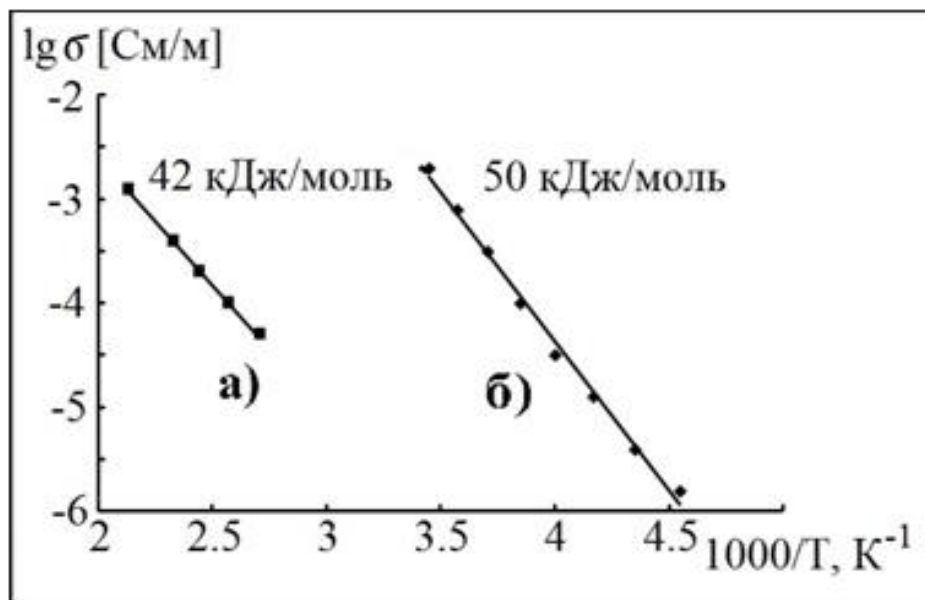


Рис. 6. Зависимость логарифма проводимости  $P_1$ - интервале фазы состава  $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$  (а) и ПСК состава  $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$  (б) от обратной температур

Годографы для ПСК и  $P_1$ -фазы (Рис.5.) имеют типичный вид, характерный для твердых электролитов, и состоят из полуокружности и диффузионной «шпоры». Экстраполяция последней на ось  $Z'$  позволяет определить величину активного сопротивления (Re) ПСК и  $P_1$ -фазы при различных температурах и рассчитать значение удельной проводимости. Проводимость, измеренная в широком

имеет вид (Рис. 6.). Который можно представить как два участка, соответствующие проводимостям  $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$  и  $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$  в температурных интервалах 230 – 290 К и 370 – 470 К. Сопоставляя полученные данные проводимости

с термогравиметрическими исследованиями (рис. 1.), можно заключить, что протонная проводимость зависит от количества молекул воды в составе образца и ее уменьшение связано с процессами дегидратации.

Влияние состава на величину проводимости подтверждается исследованиями протонной проводимости ПСК от относительной влажности воздуха. Увеличение влажности приводит к возрастанию протонной проводимости (Рис. 7.), что обусловлено увеличением количества молекул воды и ионов оксония.

Диэлектрические исследования ПСК показывают, что во всем исследуемом интервале температур наблюдаются релаксационные процессы. Действительная часть диэлектрической проницаемости ПСК имеет высокие значения в области низких частот и уменьшается с увеличением частоты для всех исследованных температур (рис.8).

На зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь от частоты наблюдаются максимумы, которые смещаются в область больших частот с повышением температуры (Рис. 9).

Диэлектрические исследования  $P_1$ -фазы также указывают на наличие релаксационных процессов. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты (Рис. 10.) является типичной для диэлектриков с релаксационной поляризацией и указывает на присутствие

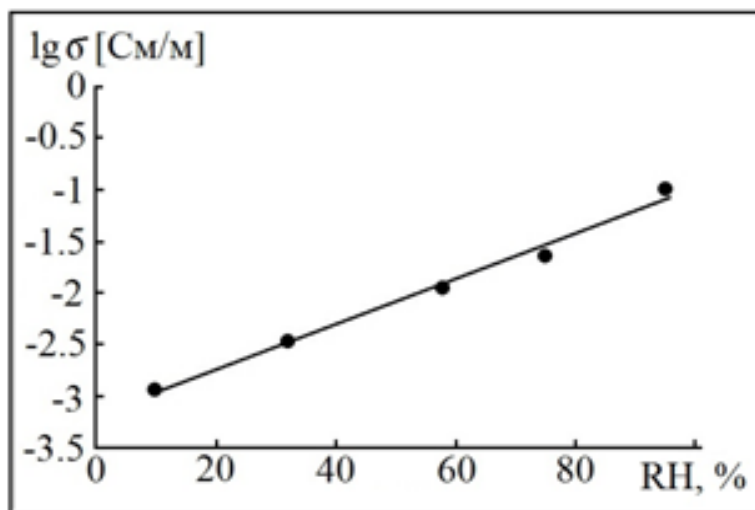


Рис. 7. Зависимость логарифма проводимости ПСК от относительной влажности воздуха при температуре 298 К

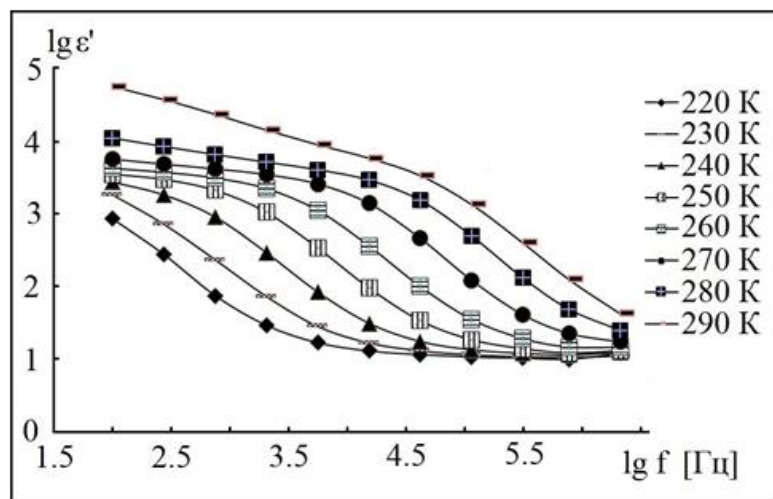


Рис. 8. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ПСК состава  $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$  от частоты для различных температур

релаксационных процессов, связанных с поляризацией за счет мобильных носителей заряда.

Тангенс угла диэлектрических потерь  $P_1$ -фазы для различных частот и температур имеет максимумы (рис. 11.), которые смещаются в область

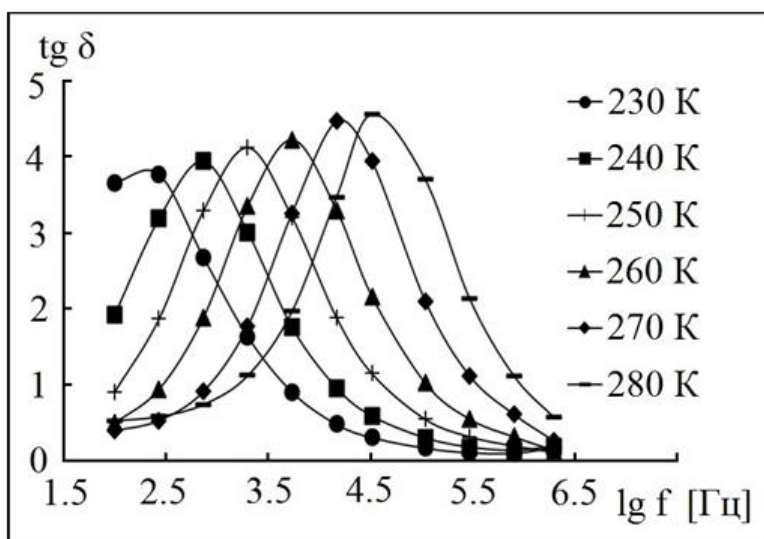


Рис. 9. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ПСК состава  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  от частоты для различных температур

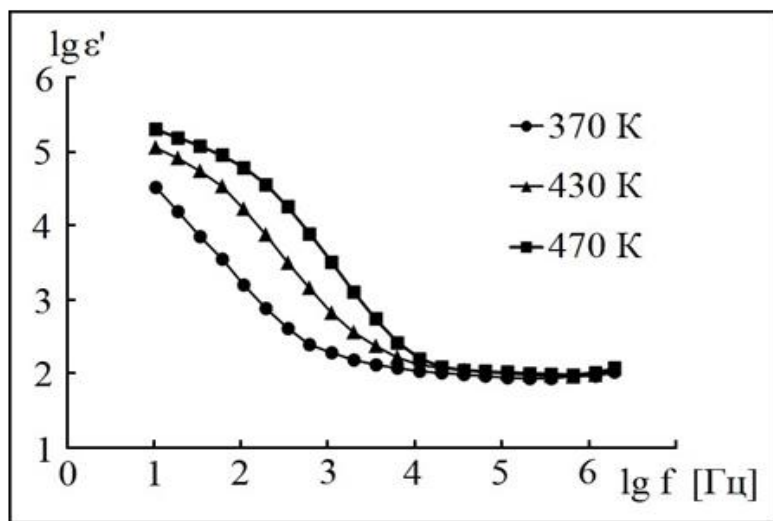


Рис. 10. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости  $P_1$ -фазы состава  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  от частоты для различных температур

температуры (рис. 8, 10), что связано с возрастанием концентрации подвижных протонов.

более высоких частот при увеличении температуры.

Данный характер зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ПСК (рис. 9.) и  $P_1$ -фазы (рис. 11) от частоты и температуры и его большая величина свидетельствуют о транспорте протонов в образце.

Описание процессов поляризации в ПСК и  $P_1$ -фазе оказывается достаточно сложным, так как образец представляет собой дисперсную систему, состоящую из частиц ПСК и прослойки. Смещение протонов при большом времени действия электрического поля ограничивается размерами частиц. При этом образуются макродиполи, которые дают вклад в общую поляризацию системы.

Величина действительной части диэлектрической проницаемости в низкочастотной области увеличивается с ростом

Время релаксации процесса поляризации зависит от подвижности протонов и определяется величиной миграционного смещения протонов в пределах размера частиц под действием электрического поля.

Поскольку в ПСК протонгидратная подрешетка представляет чередующиеся между собой ионы оксония и молекулы воды, то транспорт протонов реализуется путем перескока протонов между этими группировками. В связи с этим определяющую роль при транспорте протонов играет влияние вращательной подвижности протонных группировок, на которых локализованы протоны.

В пятой главе описаны исследования поляризации и релаксационных процессов, протекающих в композиционных мембранах на основе ПСК – ПВС и ПСК – МФ-4СК, и обсуждаются вопросы протонного транспорта.

Введение частиц ПСК в органическую матрицу ПВС приводит к росту значений действительной части диэлектрической проницаемости в области низких частот (Рис.12,а), что указывает на рост концентрации подвижных протонов. Наличие максимума

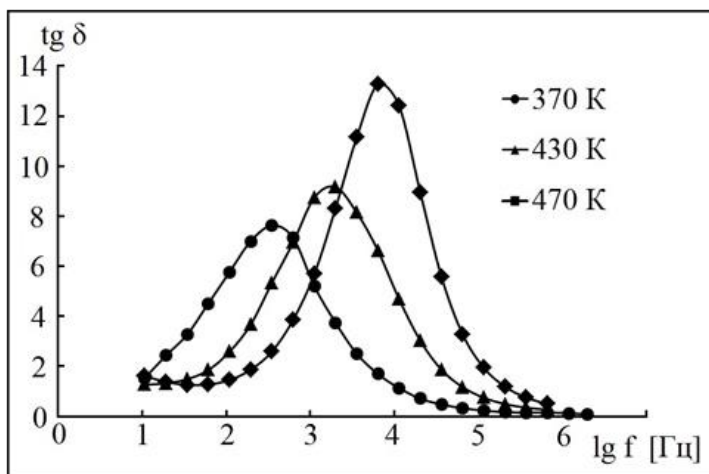


Рис. 11. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $P_1$ -фазы состава  $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$  от частоты для различных температур

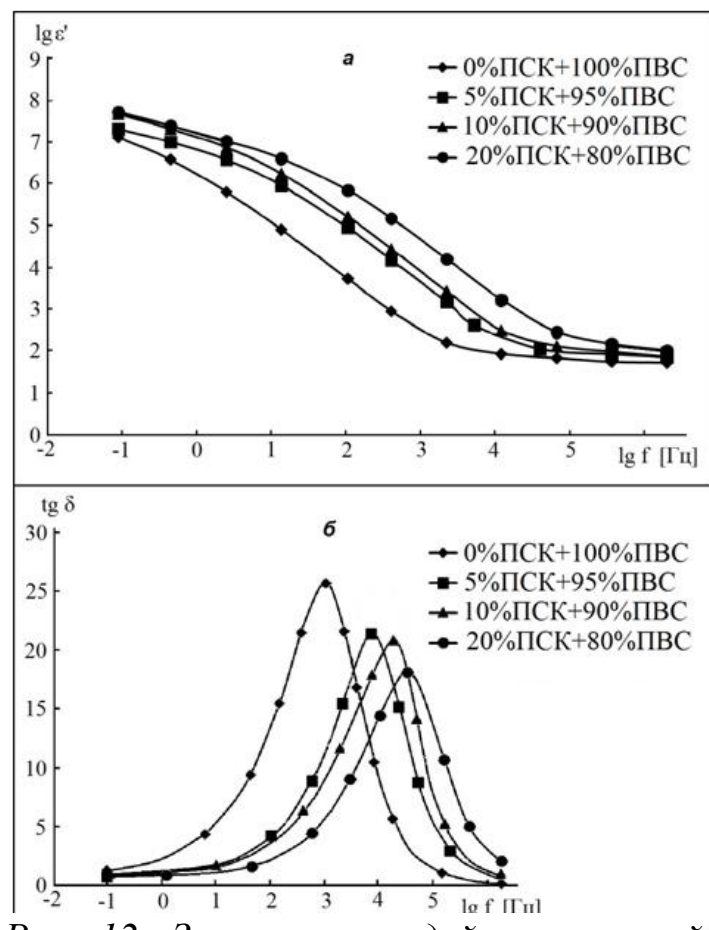
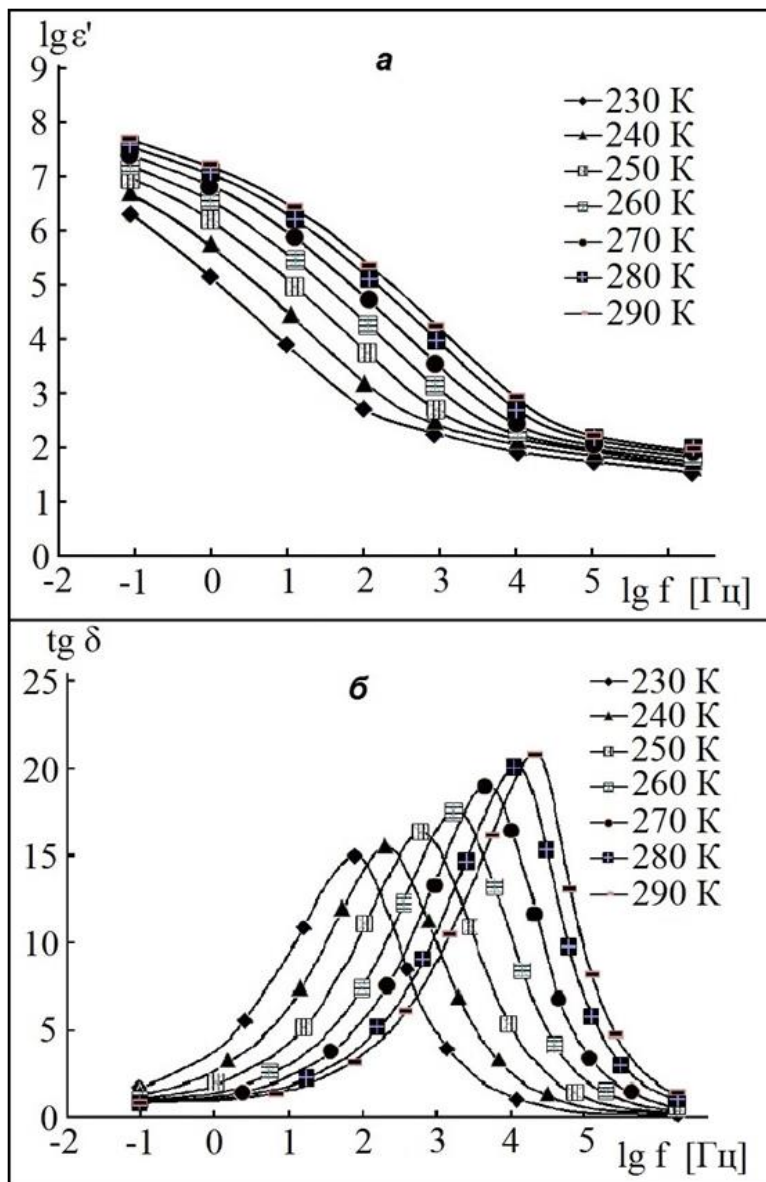


Рис. 12. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композиционных мембран 100-х % ПВС + х % ПСК ( $0 \leq x \leq 20$ ) от частоты электрического поля

на зависимости  $\text{tg}\delta$  от частоты (Рис.12,б) указывает на реализацию релаксационных процессов. Введение частиц ПСК приводит к смещению максимумов в область более высоких частот (Рис.12,б), что свидетельствует об увеличении проводимости композита.

Исследования влияния температуры на диэлектрические характеристики приведены для композиционной мембраны 80% ПВС + 20% ПСК оптимального состава (рис.13,а; 13,б). Рост величины диэлектрической проницаемости (Рис.13,а) и смещение максимумов  $\text{tg}\delta$  в область более высоких частот (Рис.13,б) указывают на вклад в проводимость композита



двух составляющих - образование носителей заряда и их подвижность.

Изменение величины логарифма проводимости от обратной температуры (Рис.14) для всех исследованных составов мембран на основе ПВС и ПСК укладывается на прямую линию, что позволяет по тангенсу угла наклона прямых определить энергию активации протонной проводимости (табл. 2).

Энергия активации проводимости композиционных мембран зависит от степени допирования ПВС частицами ПСК. Наибольшую энергию активации проводимости

Рис. 13. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композиционных мембран 80 % ПВС + 20 % ПСК от частоты для различных температур

имеет ПВС (табл.2). При увеличении количества ПСК в мембране, энергия активации уменьшается до 37 кДж/моль (табл.2). Это указывает на

изменение свойств ПВС при допировании его частицами ПСК и образование нового композиционного материала, в котором происходит установление химических связей между ПВС и частицами ПСК.

В связи с низкой растворимостью ПСК в воде возможно образование несимметричных водородных связей концевых атомов кислорода, находящихся на поверхности частиц

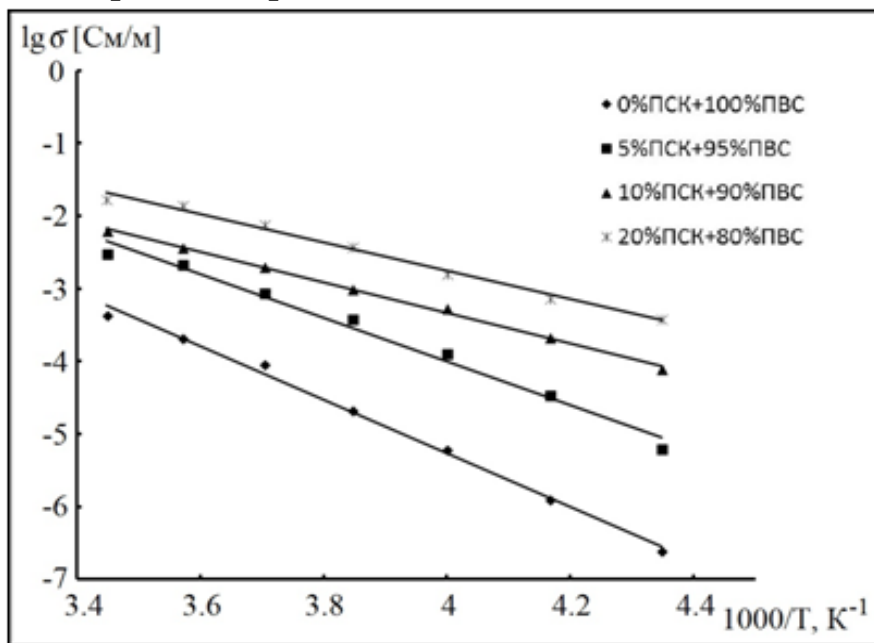


Рис. 14. Зависимость проводимости композиционных мембран 100-x % ПВС + x % ПСК ( $0 \leq x \leq 20$ ) от обратной температуры

ПСК с гидроксильными группами ПВС. Вследствие высокой подвижности протонов в ПСК они могут находиться на поверхности частиц ПСК, и, в результате, устанавливается некоторое равновесие между концентрацией протонов на поверхности и в объеме частиц ПСК. При этом транспорт протонов осуществляется как по системе водородных связей, образованных молекулами воды и ионами оксония в каналах структуры ПСК, так и по поверхности частиц ПСК на границе между ПСК и ПВС.

По всей видимости, увеличение протонной проводимости композиционных мембран на основе ПВС и ПСК, по сравнению с исходными компонентами, связано с повышением концентрации центров перескока протонов.

Таблица 2. Энергия активации проводимости композиционных мембран на основе ПВС и ПСК

№ п/п	Мембрана	$E_A$ , кДж/моль
1	100 % ПВС + 0 % ПСК	$70 \pm 4$
2	95 % ПВС + 5 % ПСК	$56 \pm 4$
3	90 % ПВС + 10 % ПСК	$39 \pm 4$
4	80 % ПВС + 20 % ПСК	$37 \pm 4$



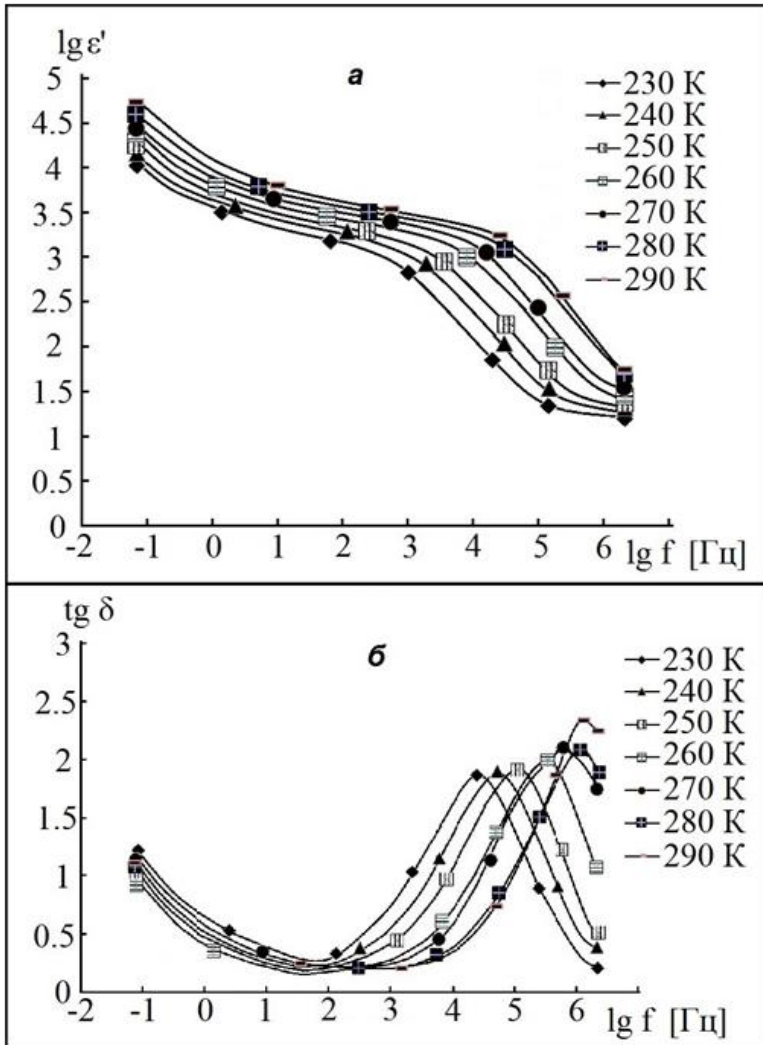


Рис. 15. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композиционных мембран МФ-4СК + ПСК от частоты

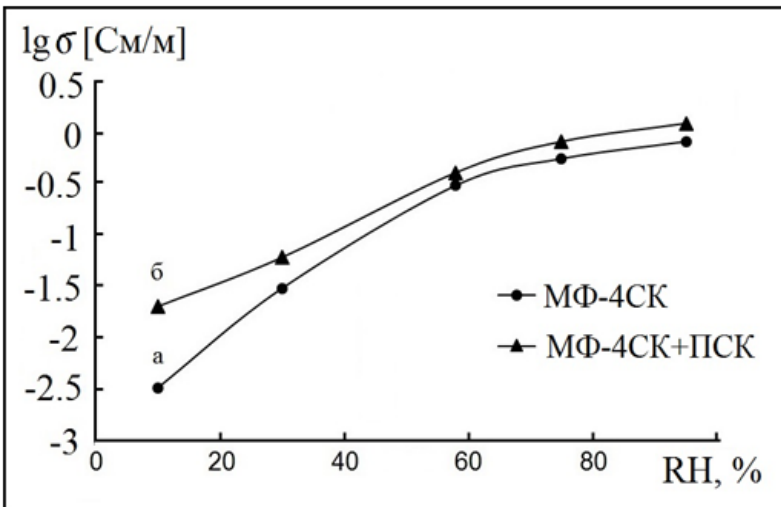


Рис. 16. Зависимость удельной проводимости мембран МФ-4СК (1) и МФ-4СК + ПСК (2) от относительной влажности при температуре 298 К

Введение наночастиц ПСК в поры мембраны МФ-4СК приводит к незначительному изменению вида кривых действительной части диэлектрической проницаемости (Рис.15,а) и тангенса угла диэлектрических потерь (Рис.15,б) мембран МФ-4СК + ПСК от частоты в температурном интервале 230 – 290 К относительно мембран МФ-4СК, что позволяет предположить отсутствие разрушающего влияния ПСК на сетку водородных связей в мембране.

Исследования зависимости протонной проводимости МФ-4СК и МФ-4СК + ПСК от относительной влажности показывают, что наименьшие значения проводимости мембран наблюдаются при низкой влажности и отличаются почти на порядок (Рис.16). При больших значениях относительной влажности проводимости МФ-4СК и МФ-4СК + ПСК оказываются близкими.

Исследование мембран в контакте с водой при различных

температурах (рис.17) показало, что энергии активации проводимости МФ-4СК + ПСК составляет 12 кДж/моль и оказывается меньше, чем у мембраны МФ-4СК (16 кДж/моль). Это может быть связано с увеличением влагосодержания и возрастанием числа носителей заряда в результате внедрения ПСК в матрицу мембраны, что приводит к увеличению транспортных путей при диффузии заряженных частиц и обеспечивает высокую протонную проводимость.

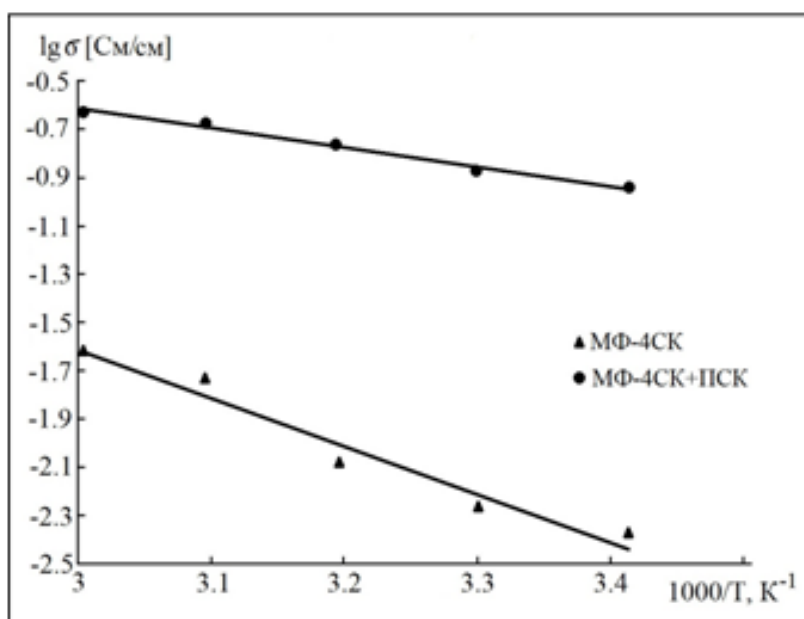


Рис. 17. Зависимость проводимости мембран МФ-4СК и МФ-4СК + ПСК от обратной температуры

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что на протонную проводимость модифицированных мембран влияет количество введенной добавки в виде частиц ПСК, относительная влажность воздуха и температура.

2. Установлено, что процессы дегидратации при термолизе ПСК проходят в интервале температур 290 – 770 К, а удаление кислорода и частичное восстановление  $Sb^{5+}$  до  $Sb^{3+}$  - выше 770 К. При этом протоны удерживаются в структуре ПСК до температуры 670 К в виде различных группировок - молекул воды, ионов оксония и гидроксильных групп.

3. Показано, что энергия активации проводимости зависит от количества молекул воды в составе ПСК и температурных интервалов. Для ПСК состава  $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$  (220 – 290 К) она равна 50 кДж/моль, а для Р<sub>1</sub>-фазы состава  $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$  (370 – 470 К) она составляет 42 кДж/моль. Это указывает на участие протонных группировок, расположенных на границе между частицами ПСК и на их поверхности, в транспорте протонов.

4. Установлено, что процессы поляризации и протонная проводимость в композиционных мембранах ПВС – ПСК обусловлены введением в мембраны частиц ПСК. Увеличение количества ПСК в мембранах 100-х % ПВС + х % ПСК приводит к уменьшению энергии активации проводимости от 70 кДж/моль (х = 0) до 37 кДж/моль (х = 20),

что связано с увеличением концентрации носителей заряда и с образованием новых путей транспорта протонов. Наибольшую проводимость имеет мембрана 80% ПВС + 20% ПСК –  $2,0 \cdot 10^{-2}$  См/м.

5. Показано, что модификация мембран МФ-4СК приводит к уменьшению величины энергии активации протонной проводимости с 16 кДж/моль до 12 кДж/моль. Это обусловлено увеличением влагосодержания модифицированной мембраны, появлением дополнительных протонов, содержащихся в частицах ПСК и участвующих в переносе заряда. При этом мембрана МФ-4СК + ПСК среди известных протонпроводящих мембран при низкой относительной влажности воздуха 10% и температуре 298 К имеет высокую протонную проводимость –  $2,5 \cdot 10^{-2}$  См/м.

6. Полученные композиционные мембраны МФ-4СК + ПСК могут быть рекомендованы в качестве протонпроводящей мембраны для создания электрохимических устройств.

### **Список цитируемой литературы:**

1. Стенина, И.А. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки (обзор) [Текст] / И.А. Стенина, Е.Ю. Сафронова, А.В. Левченко, Ю.А. Добровольский, А.Б. Ярославцев // Теплоэнергетика. – 2016. – №6. – С. 4 – 18.
2. Tao Luo Selectivity of ion exchange membranes: A review [Text] / Tao Luo, Said Abdu, Matthais Wessling // Journal of Membrane Science. –2018. –V. 555. –P. 429 – 454.
3. Alberti, G. Basic Aspects in Proton-Conducting Membranes for Fuel Cells [Text] / G. Alberti, M. Casciola // Comprehensive Membrane Science and Engineering. –2010. –V.2. –P. 431 – 465.
4. Jones, D. J. Membrane materials and technology for low temperature fuel cells [Text] // Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology. –2012. –V.1. –P. 27 – 55.
5. Стенина, И.А. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты [Текст] / И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Неорганические материалы. –2017. –Т. 53. –№ 3. –С. 241 – 251.
6. Каюмов, Р.Р. Проводимость мембран нафион 115, допированных неорганическими кислотами [Текст] / Р.Р. Каюмов, Л.В. Шмыглева, Ю.А. Добровольский // Электрохимия. –2015. –Т.51. –№ 6. –С. 636 – 640.
7. Бурмистров, В.А. Состояние протонов в гидрате пятиоксида сурьмы [Текст] / В.А. Бурмистров, Д.Г. Клещев, В.Н. Конев, Р.Н. Плетнев // ДАН СССР. –1981. –Т. 261. –№ 2. –С. 366 - 368.

8. Amarilla, J.M. Antimonic acid and sulfonated polystyrene proton-conducting polymeric [Text] / J.M. Amarilla, R.M. Rojas, M.J. Rojo, M.J. Cubillo, A. Linares, J.L. Acosta // Solid State Ionics. –2000. –V. 127. –№ 1. –P. 133 – 139.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России:*

1. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты при низких температурах [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Электрохимия.–2015.–Т. 51.–№ 5.–С. 455 – 461.
2. Ярошенко, Ф.А. Исследование протонной проводимости полисурьмяной кислоты методом импедансной спектроскопии в интервале температур 370 – 480 К [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Неорганические материалы.–2015.–Т. 51.–№ 8.–С. 854 – 858.
3. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация в дисперсной полисурьмяной кислоте при низких температурах [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Вестник Челябинского государственного университета.–2015.–№22 (377).–Физика. Вып. 21.–С. 136 – 142.
4. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрические потери и протонная проводимость мембран на основе полисурьмяной кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Электрохимия.–2016.–Т. 52.–№ 7.–С. 772 – 776.
5. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация полимерных композитов на основе мембраны МФ-4СК и полисурьмяной кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров, К.С. Макаров // Бутлеровские сообщения.–2017.–Т.49.–№2.–С.88-95.
6. Ярошенко, Ф.А. Синтез и исследование протонной проводимости гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных полисурьмяной кислотой [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // Мембраны и мембранные технологии. –2018.–Т.8.–№4.–С. 249-253.
7. Коваленко, Л.Ю. Термолиз гидрата пентаоксида сурьмы [Текст] / Л.Ю. Коваленко, Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров, Т.Н. Исаева, Д.М. Галимов // Неорганические материалы. –2019, –Т. 55, –№ 6, –С. 628 – 634.

*Публикации в материалах конференций:*

1. Ярошенко, Ф.А. Комплексный импеданс и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров / 10-ая Международная конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики»: тез. докл. (Черноголовка, 30 июня - 2 июля 2014). – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2014. –С. 124.
2. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость в полисурьмяной кристаллической кислоте [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров / 12-ое совещание с Международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела»: сб. труд. (Черноголовка, 3-5 июля 2014). – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2014. –С. 212.
3. Ярошенко, Ф.А. Протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты состава  $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n = 2, 3.2$ ) [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров / Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии»: сб. труд. (Томск, 21 – 22 мая 2015). Томск: ТГУ, 2015. – С. 222-224.
4. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрические исследования транспорта протонов в полисурьмяной кислоте [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров / 16 международная научно – практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященная 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева: сб. труд. (Томск, 25 – 29 мая 2015). – Томск: ТПУ, 2015. – С. 115-116.
5. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрические потери и протонная проводимость полисурьмяной кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров / Третья Всероссийская конференция с Международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»: Тезисы докладов (Черноголовка, 29 июня – 3 июля 2015). – Черноголовка: ИФТТ РАН, 2015. – С. 161-162.
6. Ярошенко, Ф.А. Транспорт протонов в композитной мембране на основе полисурьмяной кислоты [Текст] / Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А., Вешкина Т.В. / 3 Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»: Тезисы докладов (Уфа, мая 2015). – Уфа: БашГУ, 2015. – С. 60.
7. Ярошенко, Ф.А. Термическая устойчивость полисурьмяной кислоты [Текст] / Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А., Беляев М.А. / II Всероссийская конференция (с международным участием) "Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов"

- (HTSSC-2015): Материалы докладов (Новосибирск, 25 – 28 октября 2015). – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2015. – С. 154.
8. Ярошенко, Ф.А. Особенности дегидратации полисурьмяной кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, Т.В. Вешкина, В.А. Бурмистров / 17 международная научно – практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященная 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева: Материалы докладов (Томск, 17 – 20 мая 2016). – Томск: ТПУ, 2016. – С. 151.
  9. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая и магнитная релаксация в полисурьмяной кислоте [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров, В.М. Чернов / 13 международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», посвященное памяти профессора Укше Евгения Александровича: Труды совещания (Черноголовка, 27 июня – 1 июля 2016). – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2016. – С. 341.
  10. Ярошенко, Ф.А. Ионный обмен и протонная проводимость композитных мембран на основе полисурьмяной кислоты и поливинилового спирта [Текст] / Ф.А. Ярошенко, Л.Ю. Коваленко, В.А. Бурмистров / Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение»: Труды (Екатеринбург, 20 – 23 сентября 2016). – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2016. – С. 352 – 354.
  11. Ярошенко, Ф.А. Особенности структуры полисурьмяной кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров / III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики»: Тезисы докладов (Черноголовка, 3 – 7 июля 2016). – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2016. – С. 91.
  12. Коваленко, Л.Ю. Термолиз полисурьмяной кислоты [Текст] / Л.Ю. Коваленко, Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров / Международная конференция термический анализ и калориметрия: Материалы конференции (Санкт-Петербург, 16 – 23 сентября 2016). – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2016. – С. 263-266.
  13. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация протонов в полисурьмяной кислоте [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров / XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов (Екатеринбург, 26 – 30 сентября 2016). – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – С. 214.
  14. Ярошенко, Ф.А. Влияние влажности на протонную проводимость гибридных мембран на основе МФ-4СК и полисурьмяной кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров, Д.М. Галимов / первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и

- твердых электролитов): сборник докладов (Екатеринбург, 18 – 22 сентября 2017). – Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2017. – С. 840.
15. Бурмистров, В.А. Релаксация протонов в дисперсной полисурьмяной кислоте при низких температурах кислоты [Текст] / В.А. Бурмистров, Ф.А. Ярошенко / первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов): сборник докладов (Екатеринбург, 18 – 22 сентября 2017). – Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2017. – С. 121.
  16. Ярошенко, Ф.А. Влияние влажности на протонную проводимость гибридных материалов на основе МФ-4СК и полисурьмяной кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров / 14-ое Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела»: труды совещания (Моск. обл., г. Черноголовка, 9 – 12 сентября 2018). – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2018. – С. 123.
  17. Ярошенко, Ф.А. Диэлектрическая релаксация протонов в гибридных мембранах на основе МФ-4СК и наночастиц полисурьмяной кислоты [Текст] / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров / XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов (Санкт-Петербург, 9 – 12 сентября 2019). – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2019. – Т. 26. С. 540.

