

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Челябинский государственный университет»

На правах рукописи



ЯРОШЕНКО Федор Александрович

Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров,
модифицированных полисульфамидной кислотой

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель д.ф.-м.н., проф.

Бурмистров Владимир Александрович

Челябинск - 2020

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Протонный транспорт в неорганических протонных проводниках, полимерных и гибридных мембранах.....	12
1.1. Протонгидратная подрешетка неорганических кристаллогидратов	12
1.1.1. Структура протонных группировок входящих в неорганические кристаллогидраты.....	13
1.1.2. Подвижность протонных группировок в неорганических твердых электролитах.....	16
1.1.3. Механизмы протонного транспорта в неорганических твердых электролитах.....	19
1.1.4. Протонная проводимость полисурьмяной кислоты.....	21
1.2. Структура и протонный транспорт полимерных мембран.....	24
1.2.1. Поливиниловый спирт.....	25
1.2.2. Строение перфторированных мембран.....	27
1.2.3. Протонный транспорт в мембранах МФ-4СК.....	28
1.2.4. Физико-химические свойства гибридных мембран.....	30
1.2.5. Протонная проводимость гибридных материалов.....	32
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	38
2.1. Получение композитных мембран на основе ПСК - ПВС и ПСК - МФ-4СК.....	38
2.1.1. Синтез полисурьмяной кислоты.....	38
2.1.2. Получение композитных мембран на основе ПСК и ПВС.....	39
2.1.3. Получение композитных мембран на основе ПСК и МФ-4СК.....	40
2.2. Методы исследования.....	40
2.2.1. Термогравиметрический, дифференциально - термогравиметрический анализ.....	41
2.2.2. Масс-спектрометрия.....	43
2.2.3. Рентгеновский анализ.....	43

2.2.4. Сканирующая электронная микроскопия.....	45
2.2.5. Инфракрасная спектроскопия.....	46
2.2.6. Диэлектрическая и импедансная спектроскопия.....	46
Глава 3. Изменение состава и структуры ПСК и композитных мембран ПСК - ПВС и ПСК - МФ-4СК при нагревании.....	50
3.1. Термолиз ПСК.....	50
3.1.1. Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования полисурьмяной кислоты.....	50
3.1.2. Состав ПСК и фаз, образующихся на начальных стадиях термолиза.....	54
3.2. Структура ПСК и P ₁ -фазы состава Sb ₂ O ₅ •2H ₂ O.....	55
3.2.1. Изменение структурных параметров при дегидратации ПСК в интервале температур 330-470 К.....	56
3.3. Термолиз композитных мембран на основе полисурьмяной кислоты и поливинилового спирта.....	62
3.3.1. Термогравиметрические исследования.....	62
3.3.2. Фазы, образующиеся при термолизе.....	64
3.4. Термолиз композитных мембран на основе МФ-4СК и ПСК.....	66
Глава 4. Протонная проводимость полисурьмяной кислоты при низких и средних температурах.....	74
4.1. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость ПСК при низких температурах.....	74
4.1.1. Поляризация и диэлектрические потери в ПСК при низких температурах.....	74
4.1.2. Импедансная спектроскопия ПСК при низких температурах.....	78
4.2. Протонная релаксация и проводимость P ₁ – фазы в интервале средних температур.....	80
4.2.1. Исследование зависимости комплексного электрического модуля P ₁ – фазы от температуры.....	80

4.2.2. Импедансная спектроскопия Р ₁ -фазы состава Sb ₂ O ₅ •2H ₂ O при средних температурах.....	82
4.3. Транспорт протонов в ПСК, структура протонгидратной подрешетки.....	84
4.3.1. Зависимость протонной проводимости от состава и структуры протонных группировок в ПСК.....	84
4.3.2. Зависимость протонной проводимости ПСК от влажности среды	86
Глава 5. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость композитных мембран на основе полисурьмяной кислоты.....	89
5.1. Исследование диэлектрических параметров и протонной проводимости композитных мембран на основе поливинилового спирта и полисурьмяной кислоты.....	89
5.1.1. Исследование процессов поляризации и релаксации протонов в композитных мембранах на основе ПСК – ПВС в зависимости от состава и температуры.....	89
5.1.2. Протонная проводимость композитных мембран ПСК – ПВС.....	95
5.2. Диэлектрическая проницаемость и протонная проводимость композитных мембран на основе МФ-4СК и полисурьмяной кислоты	98
5.2.1. Исследования диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и протонной проводимости мембран МФ-4СК в зависимости от влажности и температуры.....	98
5.2.2. Диэлектрическая проницаемость и протонная проводимость композитных мембран на основе МФ-4СК и полисурьмяной кислоты полученная методом полива.....	106
5.2.3. Диэлектрическая проницаемость и протонная проводимость композитных мембран на основе МФ-4СК и полисурьмяной кислоты полученных методом <i>in situ</i>	109
Заключение и выводы.....	117
Список литературы.....	119

Введение

Актуальность. В настоящее время возрос интерес к поиску новых функциональных материалов, обладающих ионообменными свойствами, селективностью к различным ионам и высокой протонной проводимостью при низких температурах [1-8]. Твердые электролиты и композиты на их основе позволяют создать источники тока, накопители энергии и низкотемпературные топливные элементы [9-12].

Базовыми полимерами, на основе которых создаются композиционные материалы, являются мембраны Nafion [7,8] и полибензимидазолы [3,9,12]. Это обусловлено их высокой химической и термической устойчивостью [3,9]. Аналогичные физико-химические свойства имеет отечественная мембрана МФ-4СК [7]. Модификация МФ-4СК неорганическими допантами приводит к улучшению ее характеристик [8]: увеличению рабочей температуры и снижению чувствительности мембран к условиям низкой влажности [7].

Известными соединениями, обладающими высокой протонной проводимостью, являются гетерополикислоты (ГПК) [13]. Допирование полимерных мембран ГПК приводит к возрастанию протонной проводимости при низкой относительной влажности воздуха, что связано с увеличением влагосодержания и появлением дополнительных носителей заряда [7,8,14]. Существенным недостатком многих ГПК является их хорошая растворимость в воде [13], что может привести к вымыванию их из мембран при работе в устройствах [7,9,12]. В связи с этим актуальным является поиск новых неорганических материалов, обладающих протонной проводимостью и низкой растворимостью.

К таким соединениям можно отнести полисурьмяную кислоту (ПСК), которая практически не растворима в воде. Она известна как хороший катионообменник [15] и протонный проводник [16]. Согласно [17,18], наличие в структуре ПСК ионов оксония, молекул воды и одиночных

протонов обуславливает ионообменные свойства и обеспечивает высокую протонную проводимость в широком интервале температур.

В литературе [19 - 21] описано получение композитных материалов на основе ПСК и различных полимеров - поливинилацетата [19], полиэтилена [20] и сульфированного полистирола [21], для датчиков влажности. В [22] показано, что введение ПСК в виде наночастиц в Nafion приводит к увеличению влагосодержания и термической устойчивости композитов до 390 К и выше. Однако исследований протонной проводимости композитных материалов на основе ПСК и полимеров МФ-4СК и поливинилового спирта (ПВС) не проводилось.

По-видимому, неорганический компонент, вводимый в полимерную мембрану, должен во многом изменять физико-химические свойства мембраны. Поэтому исследование влияния различных факторов, таких как влажность окружающей среды и температура, на протонную проводимость композитных материалов представляет определенный интерес. Следует отметить, что механизм ионного транспорта в композитных материалах при высокой и низкой температуре должен существенно отличаться от процессов переноса в неорганических твердых электролитах прежде всего потому, что они не имеют структурной однородности и состоят из полимерной матрицы, в которой расположены частицы неорганического протонного проводника [10,12,14,23]. Исследование физико-химических свойств низкотемпературных протонных композитных мембран представляет научный интерес, так как позволяет разработать основы транспорта протонов в сложных композитных материалах, содержащих неорганический твердый электролит и полимерную матрицу.

Несмотря на большой объем публикаций [2,3,7,8] по этому направлению, отсутствуют единые представления о процессах протонного транспорта в композитных материалах с неорганическими протонными проводниками на основе полимеров. Поэтому необходимо провести исследования переноса протонов как в неорганическом протонном

проводнике, так и в композитном материале, и влияния протонгидратной подрешетки и внешних факторов на протонную проводимость композитов и разработать модели транспорта протонов.

Важным фактором является и то, что понимание процессов переноса протонов в сложных системах, которыми являются композиционные мембраны, позволит синтезировать новые композиционные материалы, обладающие высокой протонной проводимостью, что является перспективным направлением и определяет актуальность поставленных задач.

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

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования была выбрана ПСК со структурой типа пирохлора, полученная по методике, описанной в [6], окислением азотной кислотой трихлорида сурьмы, дальнейшим гидролизом с последующей отмывкой осадка дистиллированной водой до нейтральной реакции на ионы хлора. Композиционные мембраны были получены двумя методами - полива и *in situ*:

- поливиниловый спирт ПВС с частицами ПСК (метод полива);

- перфторированные мембраны МФ-4СК с наночастицами ПСК (метод *in situ*).

Использовали взаимодополняющие методы исследования: дериватографию; масспектрометрию; рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ; сканирующую и трансмиссионную электронную микроскопию; элементный микроанализ, импедансную и диэлектрическую спектроскопию.

Научная новизна работы.

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 ценность 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.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Методики синтеза гибридных мембран на основе полисурьмяной 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.

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 10-ой Международной конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2014); на 12-ом совещании с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2014); на международной научно – практической конференции «Байтурсыновские чтения - 2015» (Костанай, 2015); на

международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015); на XVI международной научно – практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева (Томск, 2015); на III всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2015); на III всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2015); на II всероссийской конференции (с международным участием) "Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов" (ИТSSC-2015), (Новосибирск, 2015); на XVII международной научно – практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева (Томск, 2016); на XIII международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», посвященном памяти профессора Укше Евгения Александровича (Черноголовка, 2016); на III всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2016); на международной конференции «Термический анализ и калориметрия» (Санкт-Петербург, 2016); на всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2016», на XI семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016); на 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 (Екатеринбург, 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.

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

Глава 1. Протонный транспорт в неорганических протонных проводниках, полимерных и гибридных мембранах

Протонная проводимость в твердых электролитах обусловлена транспортом протонов и существенным образом зависит от количества молекул воды в соединении [24]. Большинство соединений, характеризующихся высокой протонной проводимостью, принадлежит к гидратам кислот, оснований, кислых солей и оксидам с ярко выраженными кислыми свойствами. Для разработки новых соединений с высокими значениями протонной проводимости необходимо понимание сущности процесса протонной проводимости и закономерностей образования и переноса протонов в структуре вещества [24].

1.1. Протонгидратная подрешетка неорганических кристаллогидратов

Гидратированные оксиды металлов содержат различное количество молекул воды и имеют общую брутто формулу $Me_xO_y \cdot nH_2O$. Воду в соединениях авторы относят к различным типам: сорбированная или гигроскопическая (адсорбированная или капиллярная) [25], конституционная [26], кристаллизационная [27], структурная [28], гидролизная [29], слоевая или межслоевая [30], решеточная или внерешеточная [29], физически или химически связанная [29], конструкционная, цеолитная, оксониевая, гидратная [29] и др. Большое количество названий было связано с отсутствием устоявшейся номенклатуры. Следует обратить внимание на то, что в первых работах удаление «дробных» количеств молекул воды авторы считали противоречащим здравому смыслу и не учитывали. Разрабатывались термодинамические модели без учета структурных и химических изменений твердых фаз, которые в процессе дегидратации сопровождались частичным или полным разрушением соединения [29].

1.1.1. Структура протонных группировок, входящих в неорганические кристаллогидраты

Согласно представлениям Бернала [31], все гидраты могут быть разделены на: 1. гидраты, в которых молекулы воды изолированы друг от друга; 2. основные гидраты, где вода образует обособленные группы; 3. цепочечные; 4. слоистые; 5. содержащие трехмерные каркасы, состоящие из молекул воды. Однако данная классификация не отражает все проявления воды и изменение химических свойств, которое происходит при дегидратации соединений. В [29] предложено разделить кристаллогидраты на три группы по соотношению количества молекул воды (n) и координационного числа (КЧ) металла: гидраты, у которых n больше КЧ; n равно КЧ и гидраты с n меньше КЧ. В случае, когда n больше КЧ, количество молекул воды, соответствующее КЧ, образуют первую координационную сферу, а остальные располагаются на второй координационной сфере и находятся на значительном удалении от катиона ($\approx 4\text{Å}$). Например, в пентагидратах солей меди показано подобное распределение молекул воды как прямыми структурными методами, так и дополняющими методами - ИК-спектроскопии и ЯМР [32]. При этом молекулы воды, находящиеся во второй координационной сфере, образуют Н-связи с первой координационной сферой и отличаются более высокой подвижностью [33]. Для таких кристаллогидратов на ИК-спектрах присутствует полоса поглощения при $\approx 3400\text{ см}^{-1}$ [33]. Наибольшая часть неорганических кристаллогидратов относится ко 2 и 3 группам. В них все молекулы воды находятся в первой координационной сфере. Поле и симметрия кристалла оказывают влияние на различные искажения Н-связей, в результате чего связи О-Н для отдельной молекулы могут стать неэквивалентными [34] и проявлять кислые свойства [34]. Согласно исследованиям Шварценбаха [35], молекулы воды, расположенные в первой координационной сфере комплексонатов металлов, могут быть оттитрованы щелочью. Отмечается, что гидраты с малым n активнее гидратов с большими значениями n . Проявление кислых свойств

происходит в результате равновероятной принадлежности протона молекуле воды и аниону и обусловлено возникновением симметричной связи $O \dots H \dots O$ [29]. Рассчитано и экспериментально показано, что кислые свойства гидратов проявляются при длине симметричной H-связи порядка 2.3 \AA [36]. В [37] авторы предполагают несколько большую длину H-связи - $2.4 - 2.5 \text{ \AA}$. Авторы [34, 35] указывают на наличие ионов оксония в твердых гидратах неорганических кислот и солей. При участии нескольких молекул воды в образовании H-связи может наблюдаться уменьшение энергетических затруднений в результате положительного теплового эффекта при гидратировании иона оксония. Цундель и Метцгер [38] указывают на полное отщепление протона от полистиролсульфоновой кислоты при степени гидратации равной двум с образованием диакватородного иона $H_5O_2^+$, присутствие которого было обнаружено в тетрагидрате золотохлористоводородной кислоты [39] и дигидрате хлорной кислоты [40]. Авторы [41] считают, что наиболее устойчивым ионом является тетраакватородный ион $H_9O_4^+$, который присутствует в тетрагидрате бромистоводородной кислоты [42]. В связи с таким сложным строением кристаллогидратов возникают трудности в изучении процессов термической деструкции гидратной оболочки и установлении состава образующихся фаз и, как следствие, свойств полученных материалов. На химизм процесса дегидратации оказывает влияние размер частиц, давление и состав газовой фазы. Например, исследование реакций дегидратации крупнокристаллического гетита показало, что размер частиц влияет на тепловой эффект реакции - для частиц размером более 100 \AA она эндотермична; равным 100 \AA - атермична и размером менее 100 \AA - экзотермична [43]. Авторы [44] проводили процесс термолиза ПСК в условиях повышенного парциального давления кислорода и паров воды [44] и получили ранее неизвестную Γ -фазу, впоследствии установленную как безводный пентаоксид сурьмы (V) [45]. Полученная фаза кристаллизуется в

рамках гексагональной сингонии. Однако в условиях атмосферного давления процесс термолиза ПСК идет в рамках одной структуры типа пирохлора [46].

В результате можно выделить 3 вида молекул воды в неорганических гидратированных соединениях: 1 – конституционная вода, которая расположена непосредственно в первой координационной сфере и приводит к проявлению кислых свойств; 2 – кристаллизационная вода, которая находится во второй и последующих координационных сферах, оказывающих влияние на связь O – H и 3 - адсорбированная вода, которая зависит от относительной влажности и размещается на поверхности частиц (границы, дефекты и т.п.). Количество адсорбированной воды зависит от удельной площади поверхности твердого соединения, и удаление данного вида воды не приводит к изменению структурных параметров [47]. Этот вид воды приводит к увеличению протонной проводимости неорганического оксида за счет увеличения вклада электролитической проводимости по поверхности частиц [48, 49]. Кристаллизационная вода входит в состав решетки кристалла [29, 50, 51] и может образовывать водородные связи с анионами кислорода. Она присутствует в виде изолированных молекул, отдельных слоев и обособленных группировок [52, 53]. В связи с тем, что молекулы кристаллизационной воды занимают определенные позиции в кристаллической решетке, то при их удалении в большинстве случаев происходит изменение симметрии решетки или частичная аморфизация соединения [54]. Так называемая цеолитная вода [55] тоже может быть отнесена к кристаллизационной воде, количество молекул которой определяется числом вакансий, которые она может занять. Следует указать на высокую трансляционную подвижность этого вида воды [56]. Конституционная вода представляет собой протонсодержащие группировки OH^- и H_3O^+ , образующиеся в результате взаимодействия одиночных протонов с анионами кислорода. Например, радиус иона OH^- имеет близкие значения с радиусом аниона кислорода [50]. В ряде оксидов были обнаружены ионы оксония [57, 58], влияние которых аналогично щелочным

и щелочно-земельным ионам [59] и связано с компенсацией избыточного заряда анионного остова [60]. Согласно [61], в процессе дегидратации ряда соединений наблюдается образование одиночных протонов. В [62, 63] авторы указывают на образование более сложных протонсодержащих группировок в результате взаимодействия протонов с молекулами воды, например, H_3O^+ или более сложный полиядерный комплекс H_5O_2^+ . Проведенные экспериментальные работы [64] показали, что сложная структура протонсодержащих группировок характерна для определенного соединения в определенных условиях и зависит от температуры. Исследуя изменение спектров ПМР HSbCl_6 и H_2FeCl_5 , авторы обнаружили узкий бесструктурный пик, интенсивность которого увеличивалась при росте температуры, что указывало на деструкцию H_5O_2^+ на молекулы воды и свободный протон. В [65] авторы указывают, что полная локализация протона на молекулах воды может быть только при низких температурах. Увеличение температуры приводит к делокализации протона, в результате чего он может без затруднений перемещаться по сетке водородных связей с образованием заряженных короткоживущих ионов. В целом такую систему стоит рассматривать как динамическую.

1.1.2. Подвижность протонных группировок в неорганических твердых электролитах

Сетка водородных связей, образующаяся в гидратированных оксидах, является главным критерием для осуществления протонного транспорта [66]. Ее образование связано с особенностями переносчика зарядов – протона, который в отличие от других однозарядных ионов не имеет электронной оболочки и имеет чрезвычайно малый радиус, что, возможно, приводит к большой энергии активации [24, 67]. В связи с этим протон оказывается во взаимодействии с электронной оболочкой других атомов. Например, при взаимодействии с изолированным атомом кислорода образуется О-Н связь, длина которой составляет 0,1 нм, но при этом радиус иона кислорода

составляет 0,138 нм. Особенностью протона является то, что он может образовать связь сразу с двумя атомами кислорода, которая может быть симметричной или несимметричной. В случае образования несимметричной связи имеется одна короткая (сильная) связь с протонным донором и длинная (слабая) связь с протонным акцептором. В случае симметричной связи обе являются равноценными [24]. Несмотря на отсутствие электронной оболочки у протона, водородная связь имеет маленькую энергию, что в результате приводит к ее высокой гибкости и чувствительности к тепловым флуктуациям [68]. В связи с этими особенностями возможно существование протонной проводимости при комнатной температуре.

Протонный транспорт может быть представлен как множество актов переноса протона от протонного донора к протонному акцептору. Важную роль в этом процессе играет водородная связь [69]. Акт переноса протона является лимитирующим и зависит от подвижности протонных группировок, которую можно разделить на вращательную и диффузионную [70]. Вращательная подвижность зависит от скорости поворота протонной группировки, а диффузионная – от времени разрыва водородной связи. Протонные группировки, участвующие в транспорте протонов, как правило, имеют ковалентную σ – связь, вокруг которой осуществляется вращение, и водородные связи, которые в процессе транспорта протонов образуются и разрушаются. Это дает основной вклад в активационный барьер диффузии протонов [71]. Снижение температуры приводит к упрочнению водородных связей, что ведет к стабилизации положения и ориентации протонных группировок в кристалле и снижению скорости протонного переноса [72].

Наименее гидратированный ион водорода в соответствии с его особенностями симметрии преимущественно вращается вокруг оси третьего порядка, а также может наблюдаться изотропное вращение. При низких температурах (близких к жидкому азоту) ионы оксония жестко зафиксированы в структуре, на что указывает широкий спектр ЯМР оксония, который при увеличении температуры заметно сужается [63]. Авторы [73]

наблюдали аналогичное изменение спектра ЯМР для моногидратов кислых сульфатов трехвалентных элементов $H_3OMe(SO_4)_2$, где Me - Al, Ga, Ti, V, Vn, Fe, In, Tl.

Сложнее описать подвижность диакваводородного иона, информация о нем в литературе немногочисленна. Исследования подвижности, проводимые с помощью метода ЯМР, показывают, что могут быть выделены 2 процесса: первый связан с быстрым переносом протонов водородной связью, расположенной в центре $H_5O_2^+$ (в интервале температур ниже 200 К), и второй связан с переходом диакваводородного иона в состояние изотропной реориентации [62]. Авторы [64] на примере гексахлорсурьмяной и пентахлоржелезной кислот достаточно подробно рассмотрели подвижность $H_5O_2^+$ и показали существование нескольких температурных интервалов реализации подвижности данной группировки. Немаловажным является окружение диакваводородных ионов, от которого будет зависеть протонный перенос, скорость диффузии и его вращение. Наиболее часто в качестве окружения выступают ионы кислорода, которые в результате флуктуаций межкислородного расстояния приводят к изменению скорости протонного переноса. При низких температурах наблюдается дальнейшее упорядочение сетки водородных связей с локальными точечными дефектами, обеспечивающими остаточную проводимость. При высоких температурах происходит увеличение структурного беспорядка с некоторым динамическим упорядочением, которое приводит к росту протонной проводимости. Переход от одного состояния к другому может сопровождаться фазовым переходом [13].

Диффузия протона в низкотемпературных протонных проводниках, содержащих молекулы воды или аммония, связана с кооперативными явлениями. При этом молекулы воды и аммония выступают в роли центров локализации протонов, образуя ионы оксония или аммония. Согласно проведенным расчетам, радиус канала для транспорта иона оксония, образованного тремя ионами кислорода, составляет 0,263 – 0,269 нм [24]. В

реальных протонных проводниках количество атомов существенно больше, что приводит к уменьшению радиуса канала. Например, в тетра- и моногидрате кислого сульфата индия он составляет 0,252 и 0,212 нм, соответственно. Из этого следует, что диффузия ионов оксония будет протекать со значительными стерическими затруднениями. Однако ионы оксония и молекулы воды образуют сетку водородных связей, по которым перемещается протон. Согласно Бьерруму, эти связи можно разделить на 2 вида: L – дефекты, не содержащие протон между атомами кислорода, и D – дефекты, содержащие 2 протона между атомами кислорода [3]. В [24] авторы отмечают, что минимальной энергией активации (15 – 20 кДж/моль) характеризуются системы, в которых длина водородной связи $\approx 0,28$ нм.

1.1.3. Механизмы протонного транспорта в неорганических твердых электролитах

Образование подвижного носителя заряда лежит в основе процесса транспорта протонов и заключается в переходе протона из основного состояния в возбужденное. В чистой воде при диссоциации в обычных условиях соотношение гидроксильных ионов и протонов равно, согласно выражению ионного произведения воды ($K_w=[H^+][OH^-]$). В растворах кислот и электролитов концентрация протонов намного выше и ее величина может достигать значения 10^{-4} моль/л. Для различных электролитов концентрация протонов разная. Она зависит от разницы между протон-акцепторной способностью молекул воды и аниона и может варьироваться в широком интервале значений близких к единице при условии их равенства. Следует сказать о том, что протонные дефекты могут образовываться при взаимодействии электролита с молекулами гидратной воды. Введение примесных ионов влияет на концентрацию дефектов, при этом проводимость может как увеличиваться, так и уменьшаться. Наглядным примером является фосфорно-вольфрамовая гетерополикислота [13].

Относительно механизмов транспорта существует несколько классификаций, но на сегодняшний момент общепринятыми являются два основных [3, 7, 16]:

1. гидродинамический (экипажный) механизм, согласно которому транспорт протона осуществляется в результате диффузии протона вместе с молекулой воды (так называемым «экипажем») и встречной диффузии молекул воды;
2. гроттусовский механизм, в котором перенос протона осуществляется по цепочке водородных связей. Данный механизм состоит из двух этапов. На первом этапе протон перескакивает с одной молекулы воды на другую, а на втором осуществляется переориентация для перескока протона на следующую молекулу воды. Частным случаем механизма Гроттуса является эстафетный механизм, суть которого заключается в перескоках протонов между молекулами воды или ионами гидроксила и ионами кислорода анионного каркаса [3].

Анализ работ, в которых авторы обсуждают вопрос реализации различных механизмов протонной проводимости в твердом теле, показал, что он остается открытым. Первые предположения о реализации Гроттусовского механизма в $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [72] не подтвердились. На основании исследований диффузии ^{18}O в [74] был предложен экипажный механизм протонной проводимости в $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Авторы [75] предполагают существование одновременно обоих механизмов в ряде твердых соединений, аналогично наблюдаемых в растворах. Существуют сомнения [66] в существовании экипажного механизма, так как это сопряжено с движением крупных протонсодержащих частиц как единого целого.

Некоторые авторы указывают на существование так называемых «глобулярных» гидратов и реализации в них механизма переноса протона по поверхности частиц. Однако в [13] автор показывает, что это одна из разновидностей Гроттусовского механизма. Разделение механизмов протонной проводимости, предложенное [8] для различных

низкотемпературных твердых электролитов, имеет определенный смысл. В случае эстафетного механизма перенос протона осуществляется по молекулам воды и анионам кислорода анионной подрешетки. Реализация второго механизма (Гроттусовского) обусловлена движением протона по молекулам воды и ионам оксония, которые образуют протяженные цепочки водородных связей.

Главным условием быстрого транспорта протонов в низкотемпературных твердых электролитах при температуре близкой к комнатной является наличие протяженных цепочек водородных связей, которые образуются при взаимодействии молекул с каркасом твердого тела с образованием слабых водородных связей. Именно по этой причине удаление молекул воды происходит при температурах близких к 370 К, это приводит к разрушению пространственной сетки и нарушению путей протонного транспорта.

1.1.4. Протонная проводимость полисурьмяной кислоты

Полисурьмяная кислота (ПСК) или, как ее называли [17], гидрат пентаоксида сурьмы, в [76, 77] - сурьмяная кристаллическая кислота, в [78, 79]- полисурьмяная кристаллическая кислота была впервые получена Лефевером в 1926г сливанием растворов хлорида сурьмы (V) и дистиллированной воды и активно изучалась в 60 – х годах прошлого столетия Аббе [15]. ПСК представляет интерес, связанный с перспективами ее применения в качестве ионообменного материала [76, 33, 38], твердого электролита с протонной проводимостью, способного работать при комнатной температуре [16, 80, 81]. Чаще всего она имеет структуру типа пирохлора [82], но встречаются сурьмяные кислоты со структурой типа ильменита или кубической типа $KSbO_3$ [83], а также имеются данные об аморфном состоянии ПСК [15,16].

Проводимость кристаллических и аморфных полисурьмяных кислот изучалась на переменном и постоянном токе. Авторы указывают на существенную зависимость проводимости от количества молекул воды в

составе соединения и относительной влажности [84-87]. Наибольшей проводимостью при комнатной температуре ($\sigma = 7,5 \cdot 10^{-1}$ См/м) обладает аморфная сурьмяная кислота с брутто формулой $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5,43\text{H}_2\text{O}$ [16].

Подробный анализ проводимости полисурьмяных кислот с различной кристаллической структурой описан в [16]. Авторы отмечают наибольшую проводимость в соединениях $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HSbTeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой типа пирохлора, величина которой для последнего при 100% влажности и 300 К составляет 1См/м. При этом на величину проводимости в большей степени влияет относительная влажность, чем температура [82].

Высокую проводимость сурьмяных кислот со структурой типа пирохлора связывают с ее особенностями, которые заключаются в наличии каналов, пронизывающих каркас соединения [78,81,82]. Каналы заполнены ионами оксония и молекулами воды. Удаление последних приводит к образованию безводных форм, содержащих только OH – группы или относительно изолированные протоны [87]. Авторы [16,82,86] указывают на существенный рост проводимости (более, чем на 3 порядка) при увеличении количества молекул воды на мольную единицу Sb_2O_5 . По полученным результатам авторы сделали заключение, что сорбция молекул воды происходит преимущественно внутри каналов и незначительно - на поверхности частиц ПСК. Авторами [16] впервые синтезирована ПСК с проводимостью близкой к 1 См/м. Прикладной характер имеют результаты работы [88], в которой авторы показали, что межфазную границу протон переходит практически без поляризации.

Введение элементов с отличной от Sb электроотрицательностью в структуру ПСК приводит к изменению величины проводимости и степени гидратации. Так, в [15,89] введение в структуру ПСК ионов (PO_4^{3-}) приводит к снижению степени гидратации с 3 до 2 молекул воды на мольную единицу Sb_2O_5 и $\text{HSb}(\text{PO}_4)_2$, соответственно. Авторы отмечают высокую вращательную подвижность ионов оксония в моногидрате кислого фосфата сурьмы, а трансляционную - в дигидрате. Максимальное значение

проводимости наблюдается для дигидрата кислого фосфата сурьмы, которое составляет 0,22 См/м. Турриллас с соавторами [15,16,82] заменили ионы сурьмы (V) на Те (VI), исследовали изменение проводимости от влажности и отметили высокую проводимость ≈ 1 См/м при 100% влажности и температуре 305К. Авторы [77] указывают на существенную зависимость проводимости от влажности.

Согласно многочисленным исследованиям [15-17,44,45], авторы отмечают изменение степени гидратации ПСК при нагревании. Однако данные о количестве молекул воды на мольную единицу Sb_2O_5 различные. В [15,90] указывается на 3 стадии процесса термического разложения ПСК в интервале температур 298 – 1270 К. Авторы [91] выделяют 4 стабильные фазы в аналогичном интервале температур, а в [92] указывают на отсутствие стабильных фаз определенного состава и описывают их как фазы переменного состава. В одном из последних и наиболее полных исследований [93,94] автор указывает на 7 стабильных фаз, формирующихся в интервале температур до 1270 К. Исследования электрических свойств фаз состава $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, где $2 \leq n \leq 5$ [86] проводили на постоянном токе с блокирующими и обратимыми электродами. На основании разницы в несколько порядков между значениями проводимости образцов $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ ($2 \leq n \leq 3$), полученных на блокирующих и обратимых электродах, авторами установлено, что основными носителями заряда являются протоны. Следует обратить внимание, что разница в величине проводимости практически отсутствует для $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, где $4 \leq n \leq 5$. Это может быть связано с сорбцией молекул воды на поверхности частиц ПСК и появлением электролитического вклада в общую проводимость. Авторы [77] отмечают, что нагрев ПСК до 370 – 420 К и последующее охлаждение при разной относительной влажности влияют на величину проводимости. ПСК, охлажденная в отсутствии паров воды, имеет проводимость $\sigma = 4,5 \cdot 10^{-3}$ См/м, а в парах воды - на 2 порядка больше. Авторы связывают уменьшение массы при нагреве до 420 К с удалением слабосвязанных (сорбированных) молекул

воды. Данный процесс является обратимым. Увеличение температуры прокаливания до 620 К приводит к резкому падению проводимости, что связано с удалением ионов оксония и перестройке молекулярной структуры [93]. Полученные данные [16] позволили сделать заключение, что воздушно-сухие образцы ПСК имеют наибольшую проводимость в результате наличия сорбированной и капиллярно-конденсированной воды. При этом состав воздушно-сухих образцов может варьироваться в зависимости от влажности. Авторы [95] изучали проводимость фаз, полученных при различной температуре прокаливания ПСК в интервале температур 320 – 890 К. Указывается, что проводимость уменьшается на три порядка после прокалывания при 890 К по сравнению с исходной ПСК и восстанавливается при выдерживании в атмосфере с высокой относительной влажностью [95], что свидетельствует о сохранении скелетной структуры соединения. При этом изменение влажности от 3 до 80% приводит к увеличению проводимости образцов, прокаленных при температуре 890 К на 4.5 порядка, а при 320 и 510К - не более, чем на 1.5 порядка.

На величину проводимости ПСК влияет концентрация одиночных протонов и протонов различных протонсодержащих группировок, расположенных в определенных позициях кристаллической структуры [94], и их кислотность. Транспорт осуществляется по цепочке водородных связей с участием H_3O^+ по механизму Гроттгуса [82]. Однако существует мнение, что возможно движение гидратированного иона оксония – группировки H_5O_2^+ [16,57], которая имеет более высокую поляризуемость водородной связи по сравнению с H_3O^+ [16].

1.2. Структура и протонный транспорт полимерных мембран

Мембраны используются в различных сферах промышленности [1-4,7]. В соответствии с их применением к ним предъявляются определенные требования. Наиболее важными являются высокие значения коэффициентов диффузии, протонной проводимости, избирательности, а также химической и

термической устойчивости. Особые требования к инертности мембран предъявляются в области разработки устройств электрохимической генерации тока. Наибольший интерес в последнее время представляют электрохимические источники на основе твердотельных полимерных мембран, обладающих высокой протонной проводимостью, где в качестве протонпроводящей мембраны могут применяться различные функционализированные кислотными группами полимеры [7].

Предпочтение отдают сульфатным группировкам, так как они лучше диссоциируют по сравнению с карбоксильными и фосфатными [96]. Также важное значение имеет структура фрагмента полимерной цепи, к которому присоединяется кислотная группа. В ряду фторированный – ароматический – алифатический протонная проводимость убывает [7]. Следовательно, наибольший интерес представляют перфторированные мембраны.

1.2.1. Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт (ПВС) имеет хорошие прочностные и пленкообразующие свойства, что обеспечивает широкое его применение в качестве полимерной матрицы [97]. Получение композитов на основе полимерная матрица – неорганический компонент связано с хорошим распределением вводимого компонента [1,5], которое происходит в результате сильных невалентных взаимодействий между матрицей и допантом [98]. Такое взаимодействие может влиять на структуру полимера и, соответственно, свойства композитного материала. Поэтому для создания композитных пленок на основе ПВС и ПСК необходимо рассмотреть структуру ПВС.

Свойства ПВС достаточно подробно описаны в [97], где указывается, что ПВС представлен в виде звеньев мономера (CH_2CHOH), соединенных первичной химической связью (1,3-гликоля) «голова к хвосту» [97]. Наличие ОН-групп обуславливает особые свойства ПВС. При протекании процессов дегидратации наблюдается образование двойной связи ($\text{C}=\text{C}$), которая легко

разрушается кислородом воздуха [97]. В [98] авторы наблюдали, образование простой эфирной связи с участием ОН-групп ПВС. В соединениях с гидратированными оксидами могут образовываться интерполимерные комплексы, которые состоят из взаимопроникающих сетей органического и неорганического полимеров. Образование таких комплексов обусловлено взаимодействием кислорода ОН-групп ПВС с металлом используемого оксида. Например, в [99] авторы показали образование интерполимерного комплекса ПВС – гидратированный оксид титана в результате возникновения координационных связей между атомами титана и гидроксильными группами ПВС. Однако в [97] указывают на образование поливинилтитановых эфиров, получающихся в результате сшивки с возникновением валентных и координационных связей, при этом на один атом титана может приходиться 2 – 6 звеньев ПВС [99].

В гибридном материале ПВС – оксид олова (IV) [100] авторы обнаружили фотопроводимость. В работе [100] на основании результатов комплекса взаимодополняющих методов предложена модель образования интерполимерных комплексов ПВС – оловянная кислота и ПВС - оксид олова (IV) в результате координационного взаимодействия [100].

Нанокompозитные пленки на основе ПВС и фосфорно-вольфрамовой кислоты (ФВК), согласно [101], образуются в результате сильного электростатического взаимодействия между анионами ФВК и ПВС. В то же время в [102] авторы показали, что гидроксильные группы ПВС связываются с кислородами ФВК водородными связями, и при содержании ФВК 50% на один атом кислорода мостиковой группы W-O-W может приходиться до трех гидроксильных групп ПВС.

Авторы [98,103] указывают на возможное образование водородных связей в полимерных композитах на основе ПВС наночастиц меди и природного цеолита. Это подтверждается изменением свойств композитов с наполнителем (наночастицы меди) и без него, в частности, - увеличение

эффективной вязкости, модуля упругости и уменьшение прочности адгезии. Следует обратить внимание на то, что композиты не растворимы в воде.

Композиты на основе ПВС и ПСК могут обладать похожими с вышеописанными составами свойствами. Однако в литературе такие данные отсутствуют.

1.2.2. Строение перфторированных мембран

Перфторированные сульфокатионитные мембраны, показывающие хорошие характеристики по химической устойчивости и транспортным свойствам, впервые разработаны еще в середине XX века фирмой DuPont [7], актуальны и на сегодняшний день. Существуют аналоги мембран типа Nafion, например Флемион (Asahi Glass Technology), Даулес (Dow Chemical), Ациплекс (Asahi Chemical) и МФ-4СК, производимый фирмой «Пластполимер» [7], которые практически не уступают друг другу по характеристикам [7]. Для производства отечественных низкотемпературных топливных элементов наибольший интерес представляет разработка собственных компонентов для его сборки. К тому же проводимость мембран Nafion составляет $10^{-1} - 10^{-2}$ См/см и не сильно отличается от проводимости МФ-4СК (10^{-2} См/см) [104].

Такие высокие значения протонной проводимости обусловлены процессами самоорганизации, которые приводят к образованию гидрофильных кластеров, состоящих из функциональных сульфогрупп в гидрофобной полимерной матрице [7,96]. Согласно модели Гирке [105], гидрофильные области представляют собой систему пор ($\approx 4-5$ нм) и соединяющих их каналов ($\approx 1-2$ нм), которые могут быть представлены в виде обратных мицелл, на поверхности которых расположены сульфогруппы [7,105]. Однако расстояние между функциональными группами слишком велико для прямого переноса протона от одной сульфогруппы к другой. В связи с этим высокие значения проводимости достигаются при относительной влажности (RH), близкой к 100% [7,106], когда молекулы

воды заполняют поры и каналы и выполняют роль посредников в транспорте протонов. Авторами [107] методом ЯМР и малоуглового рассеяния нейтронов были изучены мембраны типа Нафион и МФ-4СК и сделан вывод о том, что в мембранах Нафион количество мелких пор существенно больше, чем крупных, а в МФ-4СК наоборот. Размеры крупных пор составляют приблизительно 20 нм. При этом в МФ-4СК не все крупные поры соединены каналами, что приводит к незаполнению их водой и невозможности их участия в протонном транспорте. Существенный недостаток перфторированных мембран состоит в резком падении проводимости мембран на несколько порядков при снижении влажности [7,66,96,106]. Снижение протонной проводимости мембран МФ-4СК при высоких температурах, в частности, при нагревании выше 360 К связано с процессами удаления воды и дегидратации мембраны [7,66].

В качестве альтернативы перфторированным мембранам предлагают мембраны семейства полибензимидазолов (ПБИ), которые обладают химической и термической стойкостью вплоть до 770 К [3,66], но не имеют собственной проводимости [109]. Протонная проводимость появляется при выдерживании ПБИ в фосфорной кислоте и зависит от температуры и количества молекул H_3PO_4 . Например, при 460 К и содержании 5 молекул H_3PO_4 на структурную единицу ПБИ величина $\sigma = 3,5 \cdot 10^{-2}$ См/см [108,109]. Следует упомянуть о низкой проницаемости по метанолу и другим видам топлива по сравнению с перфторированными мембранами. Однако в процессе работы мембран на основе ПБИ в составе ТЭ происходит вымывание фосфорной кислоты в прикатодное пространство, что ведет к падению протонной проводимости мембраны и деградации каталитического слоя [66,108,110].

1.2.3. Протонный транспорт в мембранах МФ-4СК

Процесс транспорта протонов в МФ-4СК осуществляется по системе пор и каналов за счет перемещения противоионов [7,111]. Энергия активации

данного процесса составляет 5 – 15 кДж/моль [7]. Лимитирующей стадией переноса протонов является транспорт по наиболее узким участкам системы, которые в литературе называют «бутылочное горлышко» [7]. Ими являются каналы, соединяющие поры. Для определения лимитирующей стадии авторы [112] использовали дополняющие методы ЯМР и импедансную спектроскопию (ИС) и установили, что проводимость, рассчитанная по данным ЯМР, на два порядка выше по сравнению с методом ИС [7,112]. Из этого был сделан вывод, о том, что лимитирующей стадией является перенос по каналам, которые ограничивают подвижность протонсодержащих группировок [112]. Многие авторы [7,96,106] связывают падение проводимости мембран МФ-4СК с процессом удаления молекул воды из системы пор и каналов, что приводит к их сужению и, соответственно, затруднению транспорта протонов [7].

Полагают [7], что в мембране присутствуют три «фазы». Первая фаза состоит из электронейтрального раствора электролита, вторая содержит поверхностный слой фиксированных ионов и противоположно заряженный дебаевский слой подвижных ионов (двойной электрический слой «гелевая фаза») [7]. Третья фаза представляет собой гидрофобную непроводящую матрицу, состоящую из перфторированных цепочек полимера [7]. Согласно проведенным исследованиям [113], авторы указывают на то, что процессы протонного транспорта в порах осуществляются в тонком дебаевском слое «гелевой фазы», находящимся в контакте с сульфогруппами. Толщина этого слоя не более 1 нм [7], а центральный объем поры заполнен электронейтральным раствором, который не участвует в процессах транспорта. При нагревании электронейтральный раствор начинает удаляться при температурах близких к 370 К [7], что приводит к сужению каналов, соединяющих поры, и, как следствие, снижению транспорта протонов. Аналогичные процессы проходят в условиях низкой относительной влажности. Авторы [114,115] предложили заменить этот раствор на твердые частицы органической или неорганической природы.

1.2.4. Физико-химические свойства гибридных мембран

При большом разнообразии органических соединений количество мембран, имеющих потенциал для использования в качестве ионообменных и протонпроводящих мембран, не так велико [1,66], учитывая, что на сегодняшний день не существует универсальных мембран, которые могут полностью удовлетворить потребителя [1]. В результате интенсивно развивается направление модифицирования известных органических мембран неорганическими соединениями [115,116]. Например, наиболее часто используют диоксид кремния [114]. При этом существуют два способа модифицирования. Первый способ отличается своей простотой и технологичностью и осуществляется путем введения порошка неорганического соединения непосредственно в раствор полимера с последующим удалением растворителя. При этом мелкодисперсные частицы могут агрегироваться, что в результате приводит к снижению эффективности модификации [115,116]. Второй способ - более перспективный и заключается в проведении синтеза наночастиц неорганического соединения в порах готовой мембраны [117,118]. В этом случае не происходит агрегирования наночастиц, и поры выступают в роли «нанореакторов», которые ограничивают размер получаемых частиц и снижают силы поверхностного натяжения, что приводит к повышению термодинамической стабильности наночастиц [116].

Неорганические соединения, которыми модифицируют мембраны, можно разделить на две большие группы: первая, содержащая собственные подвижные протоны (гетерополикислоты и их кислые соли), и вторая, не имеющая собственных подвижных протоны (оксиды металлов) [8,96,106].

Большинство исследований, связанных с модификацией неорганическими компонентами перфторированных мембран, проведены на мембранах типа Нафион, в которых в качестве неорганической составляющей присутствует диоксид кремния, полученный из тетраэтоксисилана или других кремнийорганических соединений [117]. Многие авторы добились заметного

увеличения проводимости [114,1117,118], снижения проницаемости по водороду и метанолу [106] и увеличения механической прочности [3]. Проведенные в [119,120] температурные измерения проводимости указывают на снижение энергии активации с 14 кДж/моль до 10 – 12 кДж/моль для исходной и модифицированной мембран, соответственно. Наибольшая величина проводимости достигается при концентрации неорганического компонента 2,5 об. % [8].

В [8,117-120] отмечается, что модификация приводит к увеличению проводимости в условиях повышенных температур и низких значений относительной влажности. В [106] авторы предполагают, что увлажнение гибридной мембраны может происходить за счет обратной диффузии воды из прикатодного пространства. Добавление кислого фосфата циркония при модификации перфторированных мембран приводит к повышению влагосодержания и возможности их эксплуатации при температурах выше 370 К [112,121]. Однако замечено, что введение кислого фосфата циркония в мембраны приводит к небольшому снижению проводимости по сравнению с исходными мембранами [121]. Например, проводимость модифицированных мембран Нафион, содержащих 25 масс. % кислого фосфата циркония при 370К и 90% относительной влажности, составляет $3 \cdot 10^{-2}$ См/см, а для исходной мембраны - $7 \cdot 10^{-2}$ См/см [121]. При этом добавка небольшого количества фосфата циркония в количестве от 1 до 5 масс. % приводит к повышению проводимости мембран МФ-4СК [122]. Отмечается увеличение проводимости при модификации кислым фосфатом циркония, сульфированного полиэфир(эфир)-кетона [123] и поливинилового спирта. Использование в качестве допанта различных модификаций диоксида титана, в том числе и в виде нанотрубок, приводит к улучшению свойств мембран на основе полиэфир(эфир)-кетона [124] и Нафиона [125]. В [125] отмечается улучшение термических и проводящих свойств мембран Нафион при модификации диоксидом титана с предварительной функционализацией его поверхности сульфогруппами. Реже для модификации мембран используют

диоксид циркония [7,119], оксид алюминия [126], оксид гафния и тантала [7,127], оксид цинка [127] и вольфрама [126]. Особый интерес представляют совместно введенные в объем полимера бинарные оксиды ($ZrO_2 - SiO_2$) [128] и гели на основе $SiO_2 - P_2O_5$ [128]. Модификация мембран типа Нафион гелями состава $SiO_2 - ZrO_2 - P_2O_5$ позволила повысить протонную проводимость при температурах выше 370К [129].

1.2.5. Протонная проводимость гибридных материалов

Рост проводимости твердых композиционных электролитов обусловлен увеличением концентрации дефектов на границе двух фаз на несколько порядков [106,115]. В связи с тем, что мембраны имеют функциональные сульфогруппы, то сродство поверхности частиц допанта с протонами является слабым основанием для выбора оптимального допанта. В [130] авторы вводили в мембрану небольшие добавки (около 2 об.%) полианилина. Показано, что проводимость увеличивается вдвое по сравнению с таковой в исходной мембране. Повышение концентрации полианилина свыше 2 % приводит к резкому снижению проводимости в результате вывода протонов из процесса переноса. Полученные результаты автор [106] рассматривает как подтверждение того, что перенос протонов в МФ-4СК осуществляется по вакансионному механизму.

Следует обратить внимание на результаты, полученные в [117], где авторы вводили в объем мембраны частицы оксида кремния, осажденного в кислой и щелочной среде. В результате мембраны, содержащие оксид кремния, осажденный в кислой среде, обладали более высокой проводимостью по сравнению с мембранами, содержащими оксид кремния, осажденный в щелочной среде, хотя у последнего склонность к сорбции протона выше. Однако если учесть, что константа диссоциации сульфогрупп в МФ-4СК равна 10^6 [7,106], то, большая часть от всех содержащихся молекул воды диссоциирует. Это указывает на перенос протона по механизму Гротгуса [131], что исключает возможность заметного влияния

допантов на увеличение концентрации дефектов в перфторированных мембранах.

Автор [48] предложил в качестве вероятной причины увеличения проводимости рост влагосодержания при введении частиц с гидрофильной поверхностью. Об этом свидетельствуют работы [119,120], в которых в мембраны вводили частицы оксидов циркония и кремния. Однако при допировании мембран полианилином также наблюдается рост проводимости, но при снижении влагосодержания [130].

Причину повышения проводимости позволил определить метод ЯМР ^1H , по данным которого были найдены значения коэффициентов диффузии [112]. Сопоставление коэффициентов диффузии, рассчитанных по данным проводимости и полученных методом ЯМР ^1H , показало, что миграция протонов лимитируется узкими каналами [112].

Формирование и рост наночастиц допанта происходит в объеме пор мембран, увеличение размера которых должно приводить к вытеснению молекул воды. Однако при допировании мембран происходит вытеснение электронейтрального раствора из объема поры, но при этом количество молекул воды, локализованных на функциональных сульфатгруппах, не меняется, а иногда и увеличивается в результате сорбции воды на поверхности гидрофильных наночастиц [106]. Согласно [8], суммарный объем пор увеличивается в 1,5 раза при введении 2,6 об.% диоксида кремния. Также объем пор увеличивается при введении гидрофобных частиц, но при этом снижается влагосодержание.

Увеличение объема пор естественно приводит к росту объема соединяющих их каналов, что ведет к ускорению переноса протонов на лимитирующей стадии [114]. Ускорение, несомненно, должно вести к снижению энергии активации, что и обсуждают авторы [106], и в пределе должна приближаться к энергии активации проводимости водных растворов кислот, для которых она составляет приблизительно 5 кДж/моль.

Максимальный эффект от введения неорганических наночастиц наблюдается при концентрации 2 – 3 % [119,120], увеличение концентрации допанта приводит к резкому снижению проводимости вследствие перекрытия пор и каналов [7]. При высоких влажностях величины проводимости исходной и модифицированной мембраны МФ-4СК отличаются незначительно, но при низких значениях RH отличие составляет несколько порядков [112,114,117-122]. Введение наночастиц SiO₂ приводит к увеличению протонной проводимости от $5,01 \cdot 10^{-6}$ См/см (МФ-4СК) до $1,25 \cdot 10^{-4}$ См/см (МФ-4СК+SiO₂) при влажности 10% [120]. Введение неорганических соединений, содержащих собственную протонгидратную подрешетку и обладающих протонной проводимостью, позволяет получить большие значения проводимости при введении в объем полимерных мембран по сравнению с простыми гидратированными оксидами. Наночастицы гетерополикислот приводят к большему эффекту увеличения протонной проводимости. Величина проводимости возрастает с $5,01 \cdot 10^{-6}$ См/см до $1,59 \cdot 10^{-3}$ См/см для МФ-4СК и МФ-4СК+SiO₂+ФВК, соответственно [117].

Отталкиваясь от модели Гирке, влагосодержание мембран зависит от эластичности стенок пор мембраны [8]. Логично предположить, что при введении прекурсора для синтеза наночастиц его локализация происходит в порах перфторированных мембран, и при синтезе наночастиц из прекурсора происходит рост частиц в ограниченном размере поры объеме [7,8]. В результате роста наночастиц происходит постепенное вытеснение молекул воды из объема пор, что должно приводить к снижению влагосодержания мембран. Однако влагосодержание определяется связыванием протонами функциональных групп молекул воды, в результате чего влагосодержание не только не снижается, но в некоторых случаях увеличивается в результате сорбции молекул воды на гидрофильной поверхности наночастиц [8,111,117]. В частности, введение наночастиц SiO₂ приводит к увеличению влагосодержания на 40 % [8]. Увеличение объемной доли неорганического допанта выше 3-4 % приводит к снижению протонной проводимости. Это

может быть связано с упругими силами, действующими на поверхность поры, которые, согласно закону Гука, пропорциональны их деформации [7,8]. В результате этого происходит вытеснение молекул воды из дебаевского слоя. В то же время величина протонной проводимости может уменьшаться в результате увеличения расстояния между функциональными группами. На основании проведенных расчетов авторы [112] заключили, что снижение величины протонной проводимости при высокой концентрации наночастиц связано с уменьшением подвижности раствора, расположенного между стенками поры и поверхностью наночастицы [112].

Введение в объем поры наночастиц гетерополикислот приводит к увеличению проводимости мембран более, чем в 10 раз по сравнению с гибридными мембранами, содержащими наночастицы SiO_2 при одинаковом количестве компонентов и прочих условиях [114,117,120]. Несмотря на явные положительные моменты, связанные с введением гетерополикислот, есть и недостатки: гибридные мембраны, содержащие наночастицы гетерополикислот, подвержены вымыванию из объема полимера неорганической составляющей в результате их растворимости в конечных продуктах реакции окисления водородсодержащего топлива (вода) [114,117]. Уменьшить растворимость позволяет замещение части протонов на ионы щелочных металлов [13,117,132]. Наименьшая растворимость среди ионов всего ряда щелочных металлов наблюдается при замещении протонов на ионы цезия [117,132]. В частности, однозамещенная кислая цезиевая соль ФВК имеет растворимость в несколько раз меньше, чем ФВК [13,132].

Замещение протонов щелочными металлами сказывается на величине протонной проводимости. С увеличением степени замещения она уменьшается [114,117] в 2 раза по сравнению с исходной проводимостью.

В качестве альтернативы гетерополикислотам в [117,125] предлагается обрабатывать поверхность гидратированных оксидов кислотами. В [117] авторы провели синтез наночастиц диоксида кремния в растворах различной рН среды с последующим введением их в объем мембраны МФ-4СК.

Результаты показали, что гибридные мембраны, содержащие наночастицы SiO_2 и полученные в кислой среде, имеют более высокие значения протонной проводимости по сравнению с мембранами, содержащими наночастицы SiO_2 , синтезированные в щелочной среде [117]. Получение гибридных мембран с наночастицами, синтезированными в растворах с различными значениями pH, возможно только методом полива. Однако гибридные мембраны, полученные данным методом, могут отличаться неравномерным распределением неорганического компонента и, как следствие, свойствами [116,120]. Также при хранении наночастицы могут агрегироваться, что будет приводить к неоднородности свойств получаемых гибридных мембран [7,8,106]. Возможно введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) для равномерного распределения наночастиц, однако в последствии практически невозможно отмыть готовые мембраны от остатков ПАВ [106].

В качестве неорганического компонента при синтезе гибридных мембран может быть использована полисурьмяная кислота, которая содержит в своем объеме подвижные протоны [16,17,60,77,78,81,86], а также ряд других поликислот, таких как ФВК или ФМК [132,134], имеющих низкую растворимость в воде [16,17,60,135] и постоянный состав при хранении на воздухе. Однако в литературе нет данных по исследованию протонной проводимости гибридных материалов на основе ПСК и МФ-4СК.

В связи с вышеописанным была поставлена цель синтезировать и исследовать протонную проводимость гибридных мембран на основе полимеров МФ-4СК и поливинилового спирта, содержащих частицы полисурьмяной кислоты.

Заключение

Анализ литературы показывает, что наибольший интерес для создания низкотемпературных топливных элементов представляют композитные материалы, состоящие из полимерной мембраны и неорганических частиц (гидратированных оксидов, твердых кислот и их кислых солей).

Такие соединения могут быть созданы на основе мембран МФ – 4СК, поливинилового спирта и ПСК. Однако в литературе не описаны способы получения этих соединений и не приводятся данные о их протонной проводимости.

Следует отметить, что проведение физико-химических исследований композиционных материалов позволит разработать представления о транспорте протонов и синтезировать новые композиционные материалы с высокой протонной проводимостью способных работать при средних температурах и низкой влажности.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В данной главе описано получение ПСК, композиционных мембран из поливинилового спирта (ПВС), допированных частицами ПСК, и композиционных мембран на основе МФ-4СК и ПСК. Приводятся методы, используемые для определения состава, структуры соединений, а также диэлектрических и протонпроводящих свойств.

2.1. Получение композиционных мембран на основе ПВС + ПСК и МФ-4СК + ПСК

Полисурьмяная кислота была получена по известной методике, а композиционные мембраны - способами, описанными для синтеза гибридных мембран, содержащих другие неорганические компоненты.

2.1.1. Синтез полисурьмяной кислоты

Для синтеза ПСК в качестве исходных реагентов использовали треххлористую сурьму квалификации ХЧ, соляную кислоту концентрации 32% квалификации ХЧ, азотную кислоту концентрации 60% квалификации ХЧ, дистиллированную воду.

Полисурьмяная кислота была получена по известной методике, описанной в [15]. Предварительно треххлористую сурьму растворяли в концентрированной соляной кислоте до получения однородного раствора, затем в полученный раствор добавляли небольшими порциями концентрированную азотную кислоту в стехиометрическом мольном соотношении компонентов. Наблюдали протекание реакции с образованием оранжево-бурой окраски раствора и выделением диоксида азота, что свидетельствует об окислении трехвалентной сурьмы до 5-ти валентной. Полученный раствор оставляли на пять суток для полного удаления диоксида азота. Затем полученный раствор с использованием бюретки приливали в дистиллированную воду. Соотношение объемов полученного раствора и дистиллированной воды составляло 1:10. В процессе гидролиза

образовывался хлопьевидный осадок белого цвета, который после выдерживания в маточном растворе и отстаивания в течение пяти суток отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Отмытый и декантированный осадок высушивали при температуре 380 К в течение 5 часов и кристаллизовали в течение длительного времени при температуре 420 К (2-3 суток). Образец представлял собой белый порошок и, согласно данным термогравиметрического анализа ТГА, имел состав $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ где ($2 \leq n \leq 5$), который зависел от влажности окружающей среды.

Воздушно-сухой образец, хранящийся при обычных условиях, имел состав $Sb_2O_5 \cdot 3,2H_2O$. Предварительные рентгеновские исследования показали, что межплоскостные расстояния и относительная интенсивность рефлексов соответствует данным картотеки АСТМ. Это свидетельствует о том, что ПСК представляет собой однофазный образец указанного состава.

2.1.2. Получение композитных мембран на основе ПСК и ПВС

Мембраны из поливинилового спирта были получены по методике, описанной в [135]. Для этого в качестве исходных компонентов были использованы поливиниловый спирт марки 16/1 с содержанием ацетатных групп 0,94%, глицерин квалификации ХЧ и ПСК.

Композитные мембраны были синтезированы методом полива суспензии, состоящей из 5-% раствора поливинилового спирта (ПВС-5) и мелкодисперсного порошка полисурьмяной кислоты (ПСК). Раствор ПВС-5 готовился следующим образом: навеску ПВС помещали в стакан с рассчитанной массой воды и оставляли на сутки для набухания ПВС. Спустя сутки набухшую массу нагревали для растворения до 340 К и выдерживали до полного растворения ПВС, затем вносили навеску ПСК и глицерин в количестве, указанном в табл. 2.1. Все компоненты тщательно перемешивались, далее полученную суспензию обрабатывали на

ультразвуковом диспергаторе в течение 2 минут и выливали на ровную стеклянную поверхность.

Таблица 2.1.

Соотношение компонентов в композитных мембранах на момент смешения

№ п/п	Состав, масс. %	Обозначение
1	93% ПВС + 7% глицерин	ПВС
2	88% ПВС + 5% ПСК + 7% глицерин	95% ПВС + 5% ПСК
3	83% ПВС + 10% ПСК + 7% глицерин	90% ПВС + 10% ПСК
4	78% ПВС + 15% ПСК + 7% глицерин	85% ПВС + 15% ПСК
5	73% ПВС + 20% ПСК + 7% глицерин	80% ПВС + 20% ПСК
6	63% ПВС + 30% ПСК + 7% глицерин	70% ПВС + 30% ПСК

2.1.3. Получение композитных мембран на основе ПСК и МФ-4СК

Композитные мембраны на основе ПСК и МФ-4СК были получены двумя способами: методом полива суспензии, состоящей из 5% водного раствора МФ-4СК и водной суспензии ПСК с содержанием твердой фазы 0,1 масс. %, и методом *in situ* путем выдерживания готовой мембраны МФ-4СК (Пластполимер, Санкт-Петербург) в солянокислом растворе окситрихлорида сурьмы в течение нескольких часов с последующим гидролизом в избытке дистиллированной воды. Далее, для приведения к одинаковым условиям, все мембраны подвергались кондиционированию [125].

2.2. Методы исследования

Использовали комплекс взаимодополняющих методов исследования: дериватографию, масс-спектрометрию, рентгенофазовый и

рентгеноструктурный анализ, пикнометрию, сканирующую электронную микроскопию, ИК- спектроскопию, диэлектрическую и импедансную спектроскопию.

2.2.1. Термогравиметрический, дифференциально-термогравиметрический анализ

Методы термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии позволяют получить данные об изменении массы и скорости изменения массы, а также о химических процессах, протекающих в результате постоянного нагрева образца.

Измерения изменения массы проводили на дериватографе Q-1500d системы Паулик-Паулик-Эрдей в интервале температур 298 – 1170 К и на термическом анализаторе Netzsch STA 449 Jupiter в интервале температур 298 – 1270 К. Нагрев осуществлялся со скоростью 10 К/мин в воздушной атмосфере. Масса навески при исследованиях на дериватографе Q-1500d составляла 500 ± 50 мг, а на анализаторе Netzsch STA 449 Jupiter – 70 ± 20 мг.

Расчет исходного состава ПСК и промежуточных фаз термолиза проводили по массе, полученной после прокаливании навески ПСК при 1270К. Согласно [17], брутто состав фазы – Sb_2O_4 . Относительное изменение массы в эксперименте рассчитывали по следующей формуле:

$$\Delta\mu = \frac{\Delta m_{\text{эксп}} * 100}{m_2} \quad (2.1)$$

$$\Delta m_{\text{эксп}} = m_1 - m_2, \quad (2.2)$$

где $\Delta m_{\text{эксп}}$ – изменение массы ПСК; m_1 – масса ПСК начальная; m_2 – масса ПСК после прокаливании.

На термогравиметрической кривой (ТГ) с высокой точностью была определена потеря массы как во всем температурном интервале, так и на стадиях термолиза, если не происходит наложения температурных интервалов образования фаз. Относительное изменение массы на каждой стадии определяли по соотношению (2.1).

Изменение массы образца ПСК при термолизе происходит в несколько стадий (n). Определить их количество по термогравиметрической кривой (ТГ) не удалось в связи с наложением температурных интервалов образования фаз, поэтому количество стадий, величину потери массы на каждой стадии и максимальные скорости происходящих превращений определили по дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ). Кривая ДТГ показывает скорость изменения массы от температуры. По положению пиковых значений максимумов на кривой ДТГ определили температуры максимальных скоростей удаления газообразных продуктов. Количество пиков на кривой ДТГ соответствует количеству стадий термолиза (n), несимметричность пиков указывает на наложение двух или более стадий термолиза, разделение которых проводилось в программе Origin 6.1. Соотношение площадей пиков, полученное методом интегрирования с отнесением всей площади под кривой к единице, показывает долю потери массы на каждой стадии относительно общего изменения массы образца $\Delta m_{эксн}$ или $\Delta \mu$. Общая площадь под кривой ДТГ:

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + S_n , \quad (2.3)$$

где n – номер стадии термолиза.

$$\Delta \mu_n = S_n * \Delta \mu , \quad (2.4)$$

где $\Delta \mu_n$ – процент потери массы на определенной стадии термолиза. Полученные данные скоростей изменения массы позволили определить температуры, при которых наблюдаются максимальные скорости удаления газообразных продуктов, в результате чего были установлены температурные интервалы разложения и устойчивости фаз. Сопоставление данных ТГ и ДТГ позволило определить количественные характеристики процесса термолиза ПСК.

Относительное изменение массы образцов мембран на основе ПВС и ПСК при термолизе определяли по соотношению (2.1).

Относительное содержание компонентов в мембране определяли по следующей формуле:

$$\varphi_{\text{ПСК}} + \varphi_{\text{ПВС}} + \varphi_{\text{глиц}} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 100\%, \quad (2.5)$$

где $\varphi_{\text{ПСК}}$ – процентное содержание ПСК, $\varphi_{\text{ПВС}}$ – процентное содержание ПВС, $\varphi_{\text{глиц}}$ – процентное содержание глицерина, $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ – процентное содержание воды. Считали, что после прокалки в тигле оставался только смешанный оксид Sb_2O_4 , по массе которого восстанавливался состав исходной мембраны по уравнению (2.5).

2.2.2. Масс-спектрометрия

Метод масс-спектрометрии использовали для определения температурных интервалов удаления газообразных продуктов и их состава при термоллизе ПСК.

Исследования проводили на квадрупольном масс-спектрометре NETZSCH QMS 403 Aeolos, газообразные продукты термолиза ПСК с током аргона подавались на ионный источник, где под действием электронного удара (энергия 100 эВ) происходила ионизация. Устанавливали регистрацию ионов с (m/z) 16, 18 и 32 а.е.м., что соответствует атомарному, молекулярному кислороду и молекуле воды, соответственно. Скорость продувки аргоном составляла 7 мл./мин. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. В результате постоянной скорости продува камеры с образцом аргоном и постоянной скорости нагрева фиксировали скорость изменения количества выделяющегося кислорода и молекул воды при изменении температуры. Это позволило определить температурные интервалы, в которых протекают процессы дегидратации и удаления кислорода.

2.2.3. Рентгеновский анализ

Рентгенограммы исходной ПСК и фаз термолиза для анализа фазового состава были получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, структурные параметры уточнялись на рентгенограммах, полученных на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в интервале углов 2θ 10 – 80 град при комнатной температуре. Исследуемые высокотемпературные

фазы были получены при определенных температурах, затем охлаждены до комнатной температуры. Подготовка образцов к проведению рентгеновского исследования проходила путем тщательного перетирания образцов в агатовой ступке и дальнейшей затиркой в кювету. Съёмка в интервале углов 2θ (10 – 80 град) проводили со скоростью 1 град/мин в режиме набора интенсивности сигнала с последующим построением точек на рентгенограмме. Съёмка в интервале углов 2θ (120 – 125 град) проводилась со скоростью 0,1 град/мин также в режиме набора интенсивности сигнала.

Параметр элементарной ячейки определяли методом Ритвельда. Ошибка в определении параметра составила не более 0,005Å.

Оценку размера областей когерентного рассеивания определяли по полуширине дифракционных линий, расположенных в диапазоне углов 2θ (120 – 125 град), с использованием известного уравнения Селякова-Шеррера:

$$L = \frac{\lambda \left(\frac{1}{\cos\theta} \right)}{\Delta(2\theta)}, \quad (2.6)$$

где L – размер ОКР; λ – длина волны излучения (Cu K α 1.54Å); θ – угол отражения; $\Delta(2\theta)$ – полуширина соответствующего отражения. Калибровку проводили с использованием кристаллов кварца.

Уточнение расположения атомов по правильным системам точек структуры типа пирохлора проводили методом Ритвельда, сопоставляя экспериментально полученные и теоретические рентгенограммы с помощью программного пакета Powder Cell (версия 2.6). Сравнивались расположение рефлексов на шкале 2θ и их относительные интенсивности. Построение теоретической рентгенограммы осуществлялось путем расположения атомов по известным позициям кристаллической структуры типа пирохлора, пространственной группы симметрии Fd3m. При сравнении теоретической рентгенограммы с экспериментальной варьировали заполнение атомами 8b, 16d, 16c и 48f позиций, а также параметр x кислородных атомов. Результат считали удовлетворительным, если коэффициент несовпадения экспериментальной и теоретической рентгенограмм составлял более 6%.

Полученные результаты позволили разработать модели заполнения позиций и определить расположение атомов по системе правильных точек пространственной группы симметрии $Fd\bar{3}m$ структуры типа пирохлора.

2.2.4. Сканирующая электронная микроскопия

Электронные микроизображения исследуемых образцов получали с помощью электронного микроскопа JEOL JSM 7001 (ускоряющее напряжение 20 кВ). Образцы для исследований ПСК были приготовлены путем измельчения в агатовой ступке с последующим нанесением на проводящий скотч. Мембраны готовили путем продольного среза части мембраны и приклеиванием к проводящему скотчу.

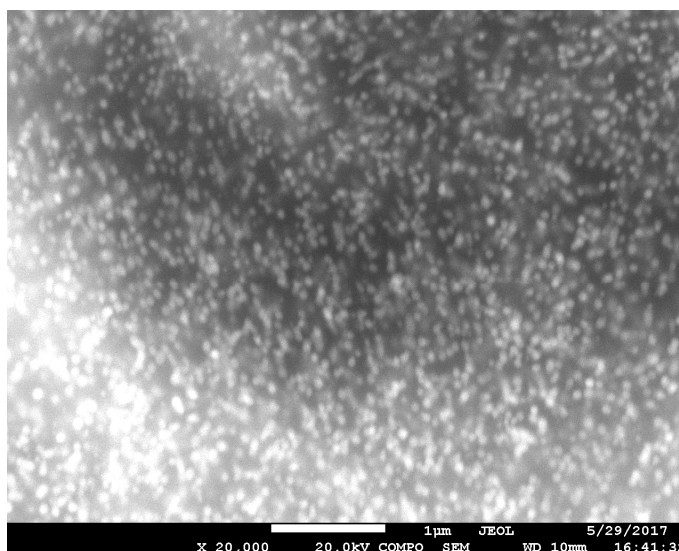


Рис. 2.1. Электронный микроснимок фрагмента гибридной мембраны МФ-4СК + ПСК.

На электронно-микроскопических снимках (рис. 2.1.) наблюдаются области светлого и темного контраста, которые можно отнести к разным фазам. Светлые области соответствуют частицам ПСК расположенным в матрице полимерной мембраны. Определенный по этим данным средний размер частиц ПСК составляет до 80 нм. Равномерный контраст

свидетельствует об однородном распределении частиц ПСК в объеме мембраны МФ-4СК.

2.2.5. Инфракрасная спектроскопия

Для уточнения структуры протонгидратной подрешетки ПСК использовали метод ИК-спектроскопии. Съемку в инфракрасной (ИК) области спектра проводили на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 в диапазоне $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Образцы ПСК измельчали, перемешивали в агатовой ступке с порошком KBr, предварительно просушенным при 370К в течение 3 часов до однородного распределения ПСК, и формовали в таблетку диаметром 1 см с помощью гидравлического пресса Spescas с усилием 11 тонн. Далее образец помещался в спектрометр для проведения съемки на пропускание ИК-излучения. В результате фиксировался ряд линий поглощения, которые можно отнести к валентным и деформационным колебаниям связей протонсодержащих группировок.

Идентификация осуществлялась по частотам максимумов ИК-пропускания. На спектрах фиксировали валентные и деформационные колебания групп Sb(V)-O; Sb(V)-OH; OH; H₂O; H₃O, которые сравнивали с литературными данными.

2.2.6. Диэлектрическая и импедансная спектроскопия

Диэлектрическая и импедансная спектроскопия позволяет исследовать поляризацию и релаксационные процессы, связанные со смещением протонов в переменном электрическом поле, и получить информацию об их концентрации, подвижности и полном сопротивлении (импедансе).

Для определения диэлектрических параметров и импеданса проводили измерения на импедансметрах фирмы Elns: Z - 1000P и Z - 1500J в диапазоне частот $0,1 - 2 \cdot 10^6$ Гц, интервале температур 210 – 470 К, амплитуда сигнала составляла 50мВ. Температуру от 210 до 290К изменяли с помощью криотермостата, поддержание температуры осуществляли с помощью

твердой углекислоты, точность поддержания температуры составила $\pm 1\text{К}$. Нагрев от 290 до 470 К проводили с помощью трубчатой печи сопротивления, регулировка температуры проводилась терморегулятором, точность поддержания температуры составила $\pm 1\text{К}$.

Для измерения импеданса была разработана и изготовлена измерительная ячейка, позволяющая проводить измерения импеданса на переменном токе по двухконтактной схеме подключения. Измерительная ячейка представляла собой стеклянную трубку с плотно подогнанными по внутреннему диаметру трубки графитовыми электродами. Для обеспечения постоянной площади контакта графитовых электродов с исследуемым образцом ячейка была оснащена системой прижимных пружин. Исследуемый образец, представляющий собой мелкодисперсный порошок, помещали в ячейку путем засыпки необходимого количества порошка и подпрессовывания его под действием прижимных пружин. Коэффициент заполнения ячейки образцом при данных условиях составлял 50 – 60%.

Образцы композитных мембран для проведения измерений в ячейке вырезали специальным устройством, представляющим собой металлическую трубку диаметром, аналогичным внутреннему диаметру измерительной ячейки, что позволило получить диски толщиной 100 – 150 мкм и диаметром 2.82мм. Вырезанные диски помещали между графитовыми прижимными электродами.

Диэлектрическая проницаемость, является комплексной величиной:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' , \quad (2.7)$$

Диэлектрические параметры были рассчитаны по данным импеданса по следующим формулам [135, 138, 143]:

$$\varepsilon' = \frac{-Z''}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)} \quad (2.9)$$

$$\text{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} , \quad (2.10)$$

где ϵ' – действительная часть диэлектрической проницаемости;

ϵ'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости;

ω – круговая частота электрического поля ($\omega=2\pi f$ – линейная частота электрического поля);

C_0 – геометрическая емкость ячейки ($C_0 = \epsilon_0 S/d$, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума, $S = 1,21 \cdot 10^{-5}$ м² – площадь электрода, d – толщина мембраны или расстояние между электродами);

$\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Удельную проводимость мембран определяли из соотношения:

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon'' , \quad (2.13)$$

Комплексный диэлектрический модуль представляет величину, обратную диэлектрической проницаемости: $M^* = 1/\epsilon^*$. Действительную и мнимую часть электрического модуля определяли из соотношений:

$$M^* = M' + iM'' \quad (2.14)$$

$$M' = -\omega C_0 Z'' \quad (2.15)$$

$$M'' = \omega C_0 Z' , \quad (2.16)$$

где M' – действительная часть электрического модуля;

M'' – мнимая часть электрического модуля.

Время релаксации находили по максимуму мнимой части диэлектрической проницаемости при условии, что $\omega\tau = 1$. Условие максимума на M'' определяется уравнением:

$$\omega_{\max} \tau = \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \right)^{1/a} , \quad (2.17)$$

где ω_{\max} – частота максимума M'' .

Импеданс представляет собой комплексную величину (Z^*), которая определяется соотношением:

$$Z^* = Z' + iZ'' , \quad (2.18)$$

где Z^* – комплексный импеданс, Z' – действительная часть комплексного импеданса, i – мнимая единица ($i = \sqrt{-1}$), Z'' – мнимая часть комплексного импеданса.

В работе использовали структурный метод описания спектров импеданса, который построен на применении структурных элементов эквивалентных схем, где каждый элемент, описывающий процесс или характеристику объекта, имеет определенный физический смысл. Основными структурными элементами эквивалентных схем, используемых в работе, являются: сопротивление R , емкость C , диффузионный импеданс Варбурга W , элемент постоянного сдвига фаз CPE . Для описания спектров импеданса используется последовательное и параллельное подключение сопротивления и емкости и их комбинации.

Сопротивление образца (R) определялось по высокочастотной отсечке «диффузионного хвоста», или «шпоры», и рассчитывалась удельная проводимость образца с учетом геометрических параметров ячейки.

$$\sigma = \frac{4L}{\pi d^2 R_e} \quad (2.19)$$

где L – толщина образца; d – диаметр ячейки и R_e – значение сопротивления, найденное по отсечке.

Глава 3. Изменение состава и структуры ПСК и композитных мембран ПВС + ПСК и МФ-4СК + ПСК при нагревании

В данной главе приводятся данные по уточнению состава ПСК, структуре протонгидрантой подрешетки, определению температурных интервалов протекания процессов дегидратации и удаления кислорода, термической устойчивости композитных мембран, полученных на основе ПВС + ПСК и МФ-4СК + ПСК.

3.1. Термолиз ПСК

Известно [44,45,90,93,94], что термолиз ПСК протекает в широком интервале температур в ряд стадий, на каждой из которых образуются фазы определенного состава, имеющие структуру типа пирохлора. Для уточнения состава фаз на начальных стадиях термолиза и определения температурных интервалов протекания процессов дегидратации и восстановления ионов сурьмы были проведены исследования с использованием независимых взаимодополняющих методов - дериватографии и масс-спектрометрии.

3.1.1. Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования полисурьмяной кислоты

Как следует из термогравиметрических исследований, масса образца по мере нагрева монотонно уменьшается. При этом общая потеря массы ПСК в интервале температур 298 – 1270К составила 23,2% (Рис. 3.1.). Это согласуется с данными других авторов, которые наблюдали относительное изменение массы от 20 до 28% [45,93,94]. Разница, по всей видимости, связана с различной влажностью исходного образца. Монотонное уменьшение массы на кривой ТГ связано с удалением газообразных продуктов – молекул воды и кислорода. По данным ТГ было рассчитано относительное изменение массы $\Delta_{\text{ТГ}}$ образца ПСК при нагревании.

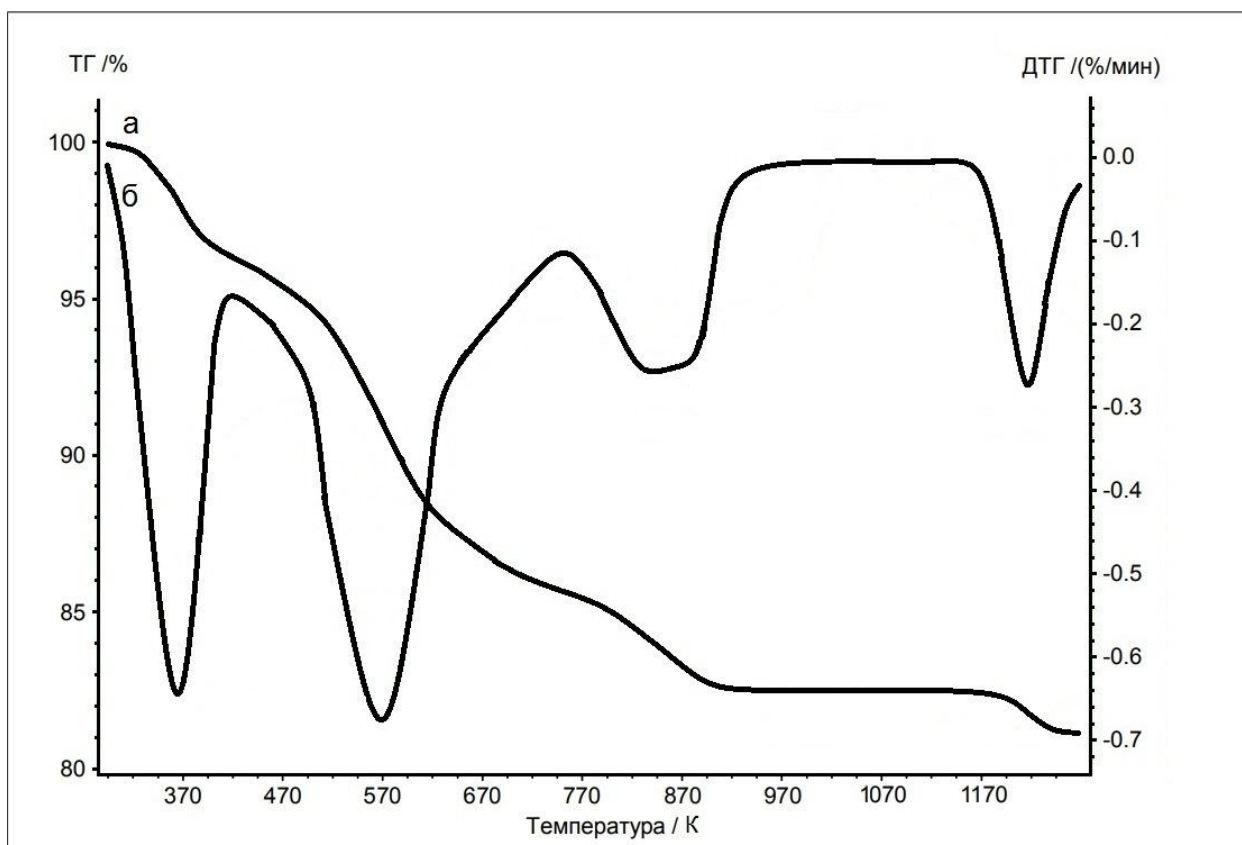


Рисунок 3.1. Зависимость изменения массы ПСК (ТГ) (а), скорости изменения массы (ДТГ) (б) от температуры.

На ДТГ кривой фиксируются максимумы при температурах 370, 570, 670, 870 и 1210К (рис.3.1.б). Полученные данные хорошо согласуются с ранее проведенными исследованиями [93]. Однако следует заметить, что на приведенных кривых наблюдается наложения максимумов при 570 и 670К. Для разделения максимумов и количественной оценки изменения массы ПСК на каждой стадии был использован метод интегрирования кривой ДТГ. В связи с этим были рассчитаны соотношения площадей максимумов ДТГ и получены значения потери массы на каждой стадии термоллиза (Табл. 3.1). Для уточнения соотношения площадей пиков, кривая ДТГ была обработана в программе Origin 6.1. Согласно полученным данным, были рассчитаны значения относительного изменения массы $\Delta\mu_{\text{ДТГ}}$ на каждой стадии термоллиза (Табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Относительное изменение массы образца ПСК по результатам
ТГ ($\Delta\mu_{ТГ}$) и ДТГ ($\Delta\mu_{ДТГ}$)

№ п/п	Температура максимумов по данным ДТГ, Т, К	Относительное изменение массы по данным ДТГ $\Delta\mu_{ДТГ}$, %	Температурные интервалы изменения массы по данным ТГ, ΔT , К	Относительное изменение массы по данным ТГ $\Delta\mu_{ТГ}$, %
1	370	6,3	330 - 470	6,4
2	570	8,8	490 – 630	8,8
3	670	2,9	650 – 750	3,0
4	890	3,5	770 - 920	3,4
5	1210	1,8	1150 - 1230	1,8

Анализ кривых ТГ и ДТГ позволил количественно определить относительное изменение массы образца ПСК на фиксируемых стадиях термолиза (табл.3.1). Это позволяет сделать вывод, что наибольшие потери массы наблюдаются на первой и второй стадиях термолиза и составляют 5,85% и 8,87%, соответственно. На последующих трех стадиях потеря массы в сумме составляет 8,45 %. Соотношение между максимумами на кривой ДТГ хорошо коррелирует с изменением массы, определенным по ТГ в указанных интервалах температур (табл.3.1.).

На кривой ДТГ фиксируются 5 максимумов (Рис. 3.1.), температуры которых в пределах ошибки эксперимента совпадают с таковыми на кривых ДТА, а площадь минимумов пропорциональна величине потери массы. Это указывает на то, что на всех 5 стадиях термолиза протекают эндотермические процессы, обусловленные дегидратацией и восстановлением $Sb(V) \rightarrow Sb(III)$.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами, приведенными в работах [93,94], в которых отмечается, что общая потеря массы образца ПСК в интервале температур 298 – 1270 К составляет 22,3 %.

Разница значений $\Delta\mu_i$ для первой и последней стадий составляет не более 0,1 %, однако авторы [93] фиксируют дополнительный максимум на

кривой ДТГ при 530 К и выделяют шесть стадий термоллиза. Это обусловлено наложением максимумов при 530 К и 570 К.

Для уточнения температурных интервалов удаления молекул воды и кислорода при нагревании ПСК был использован метод масс-спектрометрии.

На кривой полученной методом масс-спектрометрии для образца ПСК, при нагревании фиксируются максимумы, соответствующие атомарному кислороду (16 а.ед.масс.), молекулам воды (18 а.ед.масс.) и молекулам кислорода (32 а.ед.масс.). Запись спектральной линии для молекулы воды при непрерывном нагреве образца ПСК и потоке аргона показала, что в интервале температур 298 – 770 К фиксируются четыре максимума, свидетельствующие об удалении молекул воды при температурах 370, 500, 570 и 670 К разной высоты и площади (рис.3.2). Положения максимумов на оси температур совпадают с таковыми на кривой ДТГ (Рис. 3.1.), при этом максимум при 500 К на кривой масс-спектрометрии проявляется более отчетливо (рис. 3.2.). Данные масс-спектрометрии показывают, что процессы дегидратации в ПСК протекают до температуры 770 К (рис. 3.2.).

На зависимости интенсивности линий атомарного и молекулярного кислорода (масса 16 и 32 ат.ед.) наблюдается два максимума (Рис. 3.2.) при температурах 890 К и 1170 К. Температуры, при которых наблюдаются максимумы, лежат в температурных интервалах, определенных по данным ТГ. Это позволяет предположить реализацию в данном температурном интервале процессов восстановления ионов Sb(V) до Sb(III) и выделение атомарного кислорода. Данные масс-спектрометрии позволяют заключить, что процессы дегидратации ПСК при нагревании проходят в интервале температур 298- 770 К, а восстановления атомов пентавалентной сурьмы – 770 – 1270 К. Наличие молекул воды в структуре ПСК до 770 К дает возможность предложить, что протоны могут участвовать в переносе заряда вплоть до температур 620 К.

Следует заметить, что процессы дегидратации и восстановления Sb(V) → Sb(III) разделены и протекают в различных температурных интервалах.

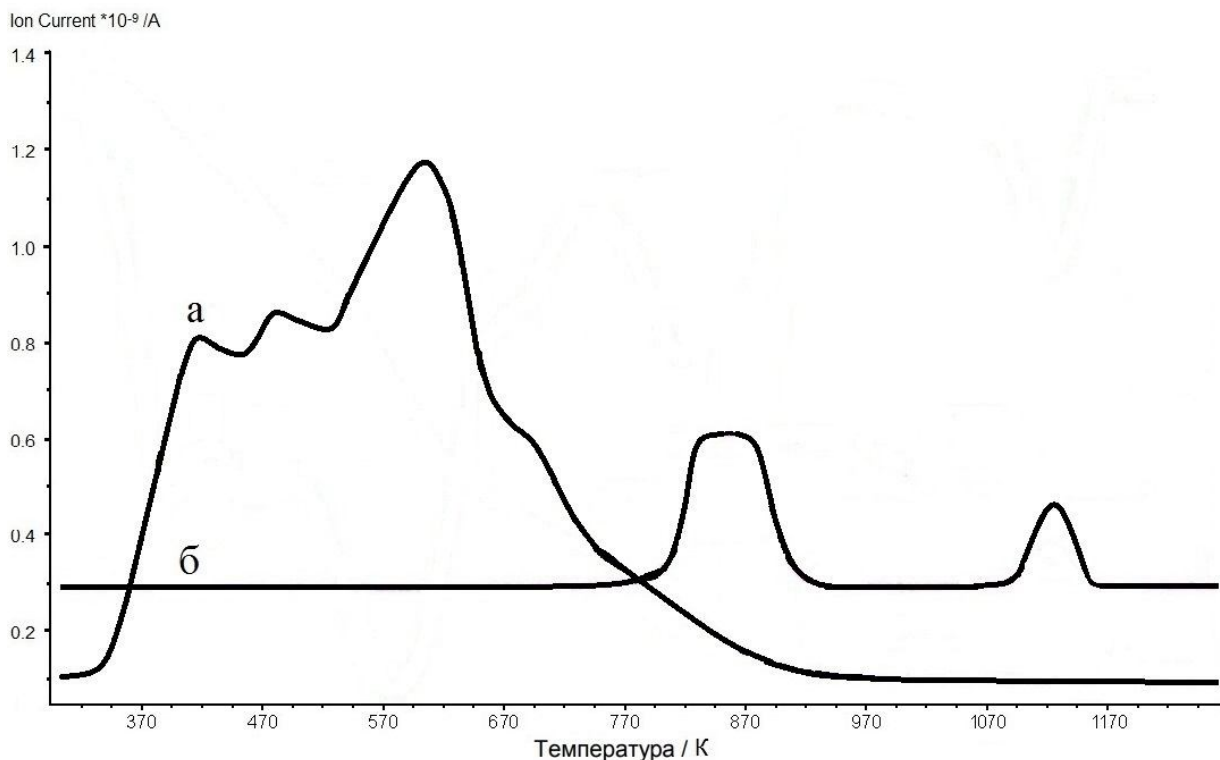


Рис. 3.2. Зависимость скорости удаления (m/Z) – 18 ат.ед. (а) и кислорода (б) по данным масс-спектрометрии от температуры

Наличие трех максимумов на кривой зависимости интенсивности линии для молекул воды (18 ат.ед.) от температуры (рис.3.2.) указывает на их неэквивалентные состояния. Полученные результаты по термическому анализу и масс-спектрометрии позволили уточнить состав ПСК и образующихся фаз.

3.1.2. Состав ПСК и фаз, образующихся на начальных стадиях термолиза

Изменение массы ПСК на последних стадиях термолиза в интервале температур 770 – 1230 К, согласно данным ТГ и масс-спектрометрии обусловлено удалением кислорода, которое составляет в сумме 5,2% (табл.3.1), что соответствует образованию фаз состава Sb_6O_{13} и Sb_2O_4 , хорошо известных в литературе [93, 94].

В температурном интервале 490 – 630 К происходит наибольшее изменение массы (табл.3.1.) обусловленное удалением 1,5 H₂O. Состав фазы, образующейся при температуре 630 К, соответствует формуле Sb₂O₅•0,5H₂O.

На первой стадии термолиза происходит удаление одной молекулы H₂O из ПСК состава Sb₂O₅•3H₂O при 370 К и образование фазы состава Sb₂O₅•2H₂O (P₁ – фаза), образуется в интервале температур 370 – 470 К.

Как следует из приведенных данных, на начальных стадиях термолиза в интервале температур 330 – 750 К идут процессы дегидратации, а в температурном интервале 770 – 1230 К удаление из системы кислорода обусловленные восстановлением ионов Sb(V) до Sb(III). При этом, протонные группировки удерживаются в структуре ПСК в достаточно широком интервале температур, что указывает на возможность реализации протонного транспорта в интервале температур 298 – 750 К. Наибольшее количество протонов ПСК содержит в интервале температур 298 – 470 К.

Исследование протонной проводимости ПСК составов Sb₂O₅•3H₂O и Sb₂O₅•2H₂O (P₁ – фаза) и композитных мембран на основе ПСК в низкотемпературном интервале 298 – 470 К представляет особый интерес в связи с получением на основе ПСК и полимеров, гибридных мембран для топливных элементов.

3.2. Структура ПСК и P₁-фазы состава Sb₂O₅•2H₂O

Рентгенограммы исходной ПСК и P₁ - фазы, полученной после прокалки при 470 К, характеризуются одинаковым набором дифракционных максимумов (h,k,l). Совокупность дифракционных максимумов описывается квадратичной формулой для кристаллов кубической сингонии. Анализ законов погасания дифракционных максимумов

$$h, k, l = 2n + 1; \quad h, k, l = 4n; \quad h, k, l = 4n + 2; \quad l = 4n \quad (3.1)$$

позволяет заключить, что ПСК и P₁ – фаза имеют структуру типа пирохлора, пространственная группа симметрии Fd3m, что отмечается в ряде работ [15,46,76,77,83]. В [90,91] указывается, что ПСК представляет собой фазу

переменного состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($2,0 \leq n \leq 3,0$), содержащую различное количество молекул воды. Предельные составы соответствуют P_1 - фазе и воздушно-сухому образцу ПСК.

3.2.1. Изменение структурных параметров при дегидратации ПСК в интервале температур 330-470К

Установить особенности распределения ионов по правильным системам точек при дегидратации ПСК можно сопоставлением теоретически рассчитанных и экспериментально полученных относительных интенсивностей максимумов (h,k,l) и проведением полнопрофильного рентгеновского анализа.

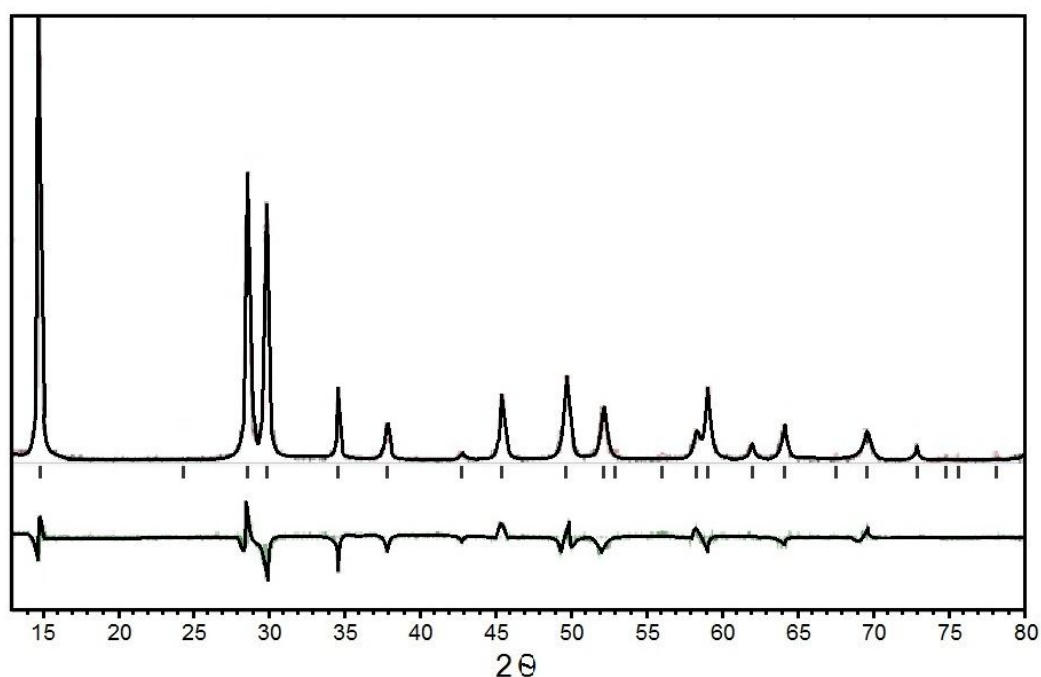


Рис. 3.3. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Рассчитанные рентгенограммы были построены в программе Powder Cell 2.6. Для моделирования выбрана структура типа пирохлора, пространственная группа симметрии $Fd\bar{3}m$. Вводили линейные параметры элементарной ячейки, название элемента, заряды атомов, тип позиции в рамках данной структуры (ПСТ), координаты (x,y,z) , тепловой фактор (B) и

заселенность позиций (SOF). Данные заполнения кристаллографических позиций для ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и P_1 -фазы состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при построении модели приведены в табл. 3.2.

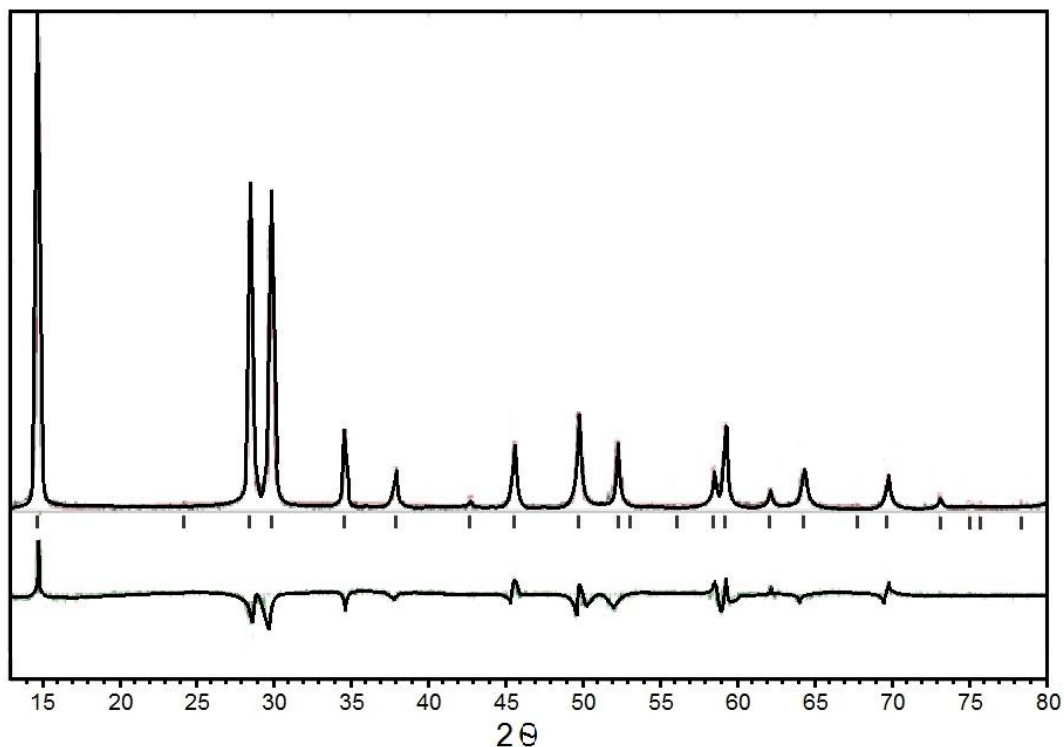


Рис. 3.4. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы P_1 -фазы состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3.2.

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	$(\text{H}_3\text{O})_8\text{Sb}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$8\text{H}_3\text{O}^+$	16Sb^{+5}	$40\text{O}^{-2}, 8\text{OH}^-$	$8\text{H}_2\text{O}$	10,358 $\pm 0,000$ 5	9,88
P_1	$(\text{H}_3\text{O})_8\text{Sb}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_8$	-	16Sb^{+5}	$40\text{O}^{-2}, 8\text{OH}^-$	$8\text{H}_3\text{O}^+$	10,342 $\pm 0,000$ 7	8,73

В результате удалось уточнить распределение атомов по позициям структуры типа пирохлора для всех исследуемых фаз (Табл. 3.2.).

Разные авторы по-разному приводят исходный состав ПСК [15,17,18,60], и варьируется он в широких пределах $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, где $2 \leq n \leq 6$. Согласно полученным данным, в интервале температур от 370 до 470 К происходит изменение состава ПСК на одну молекулу воды на формульную единицу.

Количество воды, удаляющейся в этом интервале, постоянно. До 370 К количество молекул изменяется и увеличивается при выдержке во влажной атмосфере. Вероятнее всего, в данном интервале температур удаляется адсорбированная на поверхности вода и ее количество может изменяться в зависимости от влажности окружающей среды.

Из расчета заполнения всех кристаллохимических позиций в элементарной ячейке ПСК получаем брутто состав $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$. Аналогичный состав получен на первой стадии термического разложения (Табл. 3.2.). Авторы [15,18,94] в своих исследованиях указывают на ионообменные свойства ПСК и наличие в структуре ПСК протонсодержащих группировок. В [94] автор указывает, что при замещении водородных группировок ПСК на ионы металла наблюдается изменение параметра элементарной ячейки, что указывает на объемный характер процесса. При термолизе ПСК наблюдается изменение параметра элементарной ячейки.

Из программы расчета определили параметр элементарной ячейки: для ПСК $a = 10,358 \text{ \AA}$ и для P_1 -фазы – $10,342 \text{ \AA}$. Изменение величины параметра элементарной ячейки Δa показывает, что удаление молекул воды происходит из структуры ПСК. Однако расположение в структуре нейтральных молекул воды не удовлетворяет критериям существования структуры типа пирохлора.

Стадийность термолиза ПСК может быть обусловлена наличием неэквивалентных протонных группировок, таких как молекул воды, ОН – групп, ионов оксония. Это подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис.3.5.).

На ИК-спектре ПСК можно выделить широкую сложную полосу поглощения в области $3700 - 3000 \text{ см}^{-1}$, характерную для валентных колебаний молекул воды и ионов гидроксония. Смещение максимума валентных колебаний ионов νOH^- в область 3420 см^{-1} , по-видимому, обусловлено образованием ионам OH^- слабых водородных связей [22]. В области деформационных колебаний δOH^- на ИК-спектре можно выделить четыре полосы поглощения: широкую с максимумом при 1700 см^{-1} и узкие, более интенсивные при 1630 см^{-1} , 1410 см^{-1} и 1260 см^{-1} . Полосу при 1700 см^{-1} исследователи [60] относят к деформационным колебаниям ионов гидроксония $\delta\text{H}_3\text{O}^+$, при 1630 см^{-1} - к деформационным колебаниям молекул адсорбированной воды, при 1410 см^{-1} и 1260 см^{-1} - к плоским деформационным колебаниям δOH^- . Наличие сложной полосы с максимумом 1050 см^{-1} характеризует наличие деформационных колебаний δOH^- групп, находящихся на поверхности. Полосы поглощения при 770 см^{-1} и 450 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\nu\text{Sb(V)-O}$. Поскольку полоса при 770 см^{-1} единственная, то, согласно [60], сурьмяно-кислородные октаэдры в ГПОС обладают высокой симметрией.

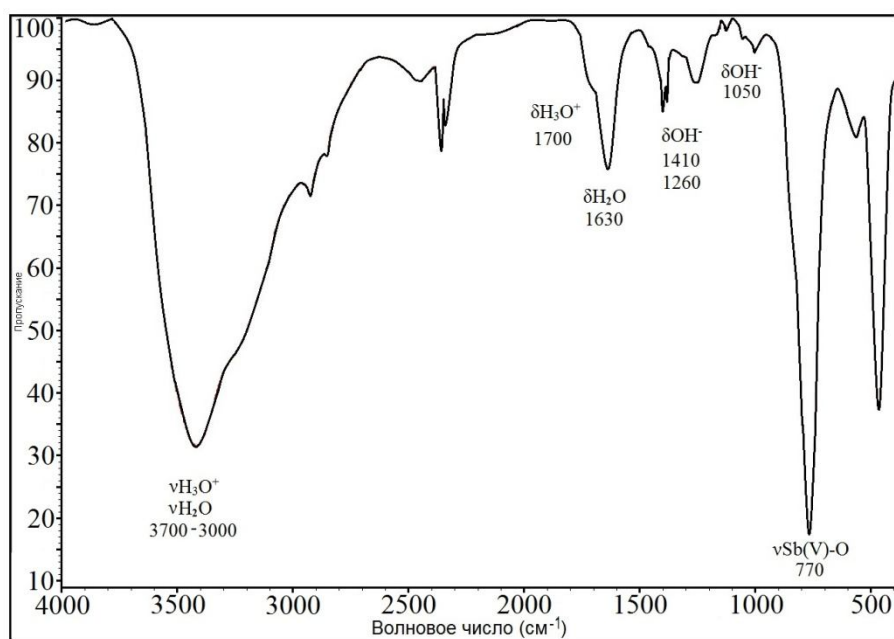


Рис. 3.5. ИК-спектр ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

На неэквивалентное состояние протонных группировок в ПСК указывают данные нейтронографии и протонного магнитного резонанса, приведенные в работах [47,77,82,87].

Проведенные исследования по определению состава образующихся фаз, данные ИК-спектроскопии, литературные данные позволяют предложить последовательность процессов удаления воды и кислорода при нагревании ПСК (табл.3.5.).

Сопоставляя рассчитанные значения относительного изменения массы (табл.3.3.) с полученными из данных термогравиметрии (табл.3.1.), можно заключить, что выбранная модель хорошо согласуется с экспериментом и описывает последовательность процессов термолиза ПСК.

Таблица 3.3.

Рассчитанные относительные изменения массы ГПОС $\Delta\mu_T$ для разных стадий термолиза с учетом структуры протонгидратной подрешетки

№ стадии	Реакция	Температурный интервал стадий ΔT , °C	$\Delta\mu_{\text{теор.}}$, %
I-II	$(\text{H}_3\text{O}^+)\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0,1\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O} + 1,1\text{H}_2\text{O}$	298-510	6,26
III	$\text{H}^+\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_{4,5}(\text{OH}) + 1,5 \text{H}_2\text{O}$	530-650	8,78
IV	$\text{Sb}_2\text{O}_{4,5}(\text{OH}) \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + 0,5\text{H}_2\text{O}$	650-750	2,93
V	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_{4,34} + 0,33\text{O}_2$	770-950	3,44
VI	$\text{Sb}_2\text{O}_{4,34} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + 0,17\text{O}_2$	1090 - 1200	1,77
	ИТОГО:	298-1200	23,18

Проведенное методом Ритвельда уточнение расположения ионов в ПСК показало, что расположение кислорода в 16d позициях в количестве 8 атомов приводит к погасанию нечетных рефлексов и большой величине ошибки фактора корреляции. Было предположено, что ион оксония может сольватироваться с образованием диакваиона, в таком случае данный ион может располагаться в гексагональной полости. На основании данного предположения проводили заполнение 8 молекулами воды 8b и 8 ионами оксония 16d позиций (Табл. 3.2.). Такая модель дает хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными (Рис. 3.2.). Полученные данные показали, что предположение оказалось верным, сольватирование иона оксония идет до образования диакваиона, но предположительно могут быть стерические затруднения в расположении данного иона в гексагональной полости структуры ПСК. Согласно [82], расстояние между атомами кислорода в ионе H_5O_2^+ равно $2,5\text{\AA}$. Атомы сурьмы и кислорода формируют тетрагональные бипирамиды (октаэдр) с длиной связи $\text{Sb}(16\text{c}) - \text{O}(48\text{f})$ равной $1,9220\text{\AA}$. Из сурьяно-кислородных октаэдров формируется ажурный анионный каркас с гексагональными полостями, где расстояние между противоположно находящимися ионами кислорода для ПСК составляет $5,51\text{\AA}$. Очевидно, что расположение в гексагональной полости диакваиона не должно встречать стерических затруднений.

Для P_1 -фазы заполнение позиций приведено в табл. 3.2. Отличие заключается в том, что заполняются только 8b позиции ионами оксония, а 16d позиции остаются вакантными. Сурьяно-кислородные октаэдры, в которых длина связи $\text{Sb}(16\text{c}) - \text{O}(48\text{f})$ равна $1,9185\text{\AA}$, также формируют гексагональные полости с расстоянием между противоположно лежащими кислородами равным $5,50\text{\AA}$. Ионы оксония, радиус которых, согласно [75], составляет $1,67\text{\AA} \pm 0,01\text{\AA}$, не встречают стерических затруднений при расположении в 8b позициях структуры типа пирохлора.

Анализ методом Ритвельда показал наилучшую сходимость при вышеописанном размещении атомов по позициям правильной системы точек (Рис. 3.2.), ошибка составляет не более 8%.

Согласно полученным данным, можно заключить, что в ПСК в гексагональных полостях находятся диакваионы (H_5O_2^+), а в P_1 -фазе в 8b позициях расположены ионы оксония. Можно предположить, что ОН-группировки располагаются в вершинах октаэдров в 48f позициях. Для подтверждения этого предположения необходимо привлечение других методов, например, нейтронографии, что не входило в задачи данной работы.

3.3. Термолиз композитных мембран на основе полисурьмяной кислоты и поливинилового спирта

Для установления точного состава полученных композитных мембран были проведены термогравиметрические исследования в интервале температур 298 – 1070 К. После прокаливания, согласно рентгеновским данным, остается только неорганическая составляющая состава Sb_6O_{13} .

3.3.1. Термогравиметрические исследования

На кривых ТГ (рис. 3.6.) наблюдается уменьшение массы образцов при увеличении температуры, а также увеличение общей потери массы при уменьшении содержания ПСК. Так, для мембраны состава 70% ПВС + 30% ПСК потеря массы составила 35%, а для мембраны 95% ПВС + 5% ПСК – 84,8%. Промежуточные составы и массовая доля ПСК приведены в табл. 3.4.

На кривой, соответствующей составу 70% ПВС + 30% ПСК, наблюдаются 4 плато при 420, 570, 670 и 770 К с наибольшей потерей массы в интервале 420 – 570 К. В связи с неудовлетворительными механическими свойствами мембраны состава 70% ПВС + 30% ПСК далее не будут рассматриваться.

Таблица 3.4.

Массовая доля ПСК в композитных мембранах

№ п/п	Образец	Масса до термолиза, мг	Масса после термолиза, мг	Массовая доля ПСК
1	95% ПВС + 5% ПСК	238,1	36,1	0,152
2	90% ПВС + 10% ПСК	276,8	36,8	0,133
3	85% ПВС + 15% ПСК	331	62,3	0,188
4	80% ПВС + 20% ПСК	405,1	112,2	0,277
5	70% ПВС + 30% ПСК	207,2	132	0,637

Кривая изменения массы для мембраны 80% ПВС + 20% ПСК характеризуется 4 плато при температурах 420, 520, 590 и 620 К, наибольшая потеря массы наблюдается при температурах от 520 до 590 К. Изменение массы для образцов 85% ПВС + 15% ПСК и 90% ПВС + 10% происходит также в 4 стадии, первые три из которых совпадают по температурным интервалам - 420, 620, 720 К. Отличие имеется только на последней стадии, формирование состава на которой заканчивается при температуре 820 К и 920 К - для мембран 85% ПВС + 15% ПСК и 90% ПВС + 10% ПСК, соответственно.

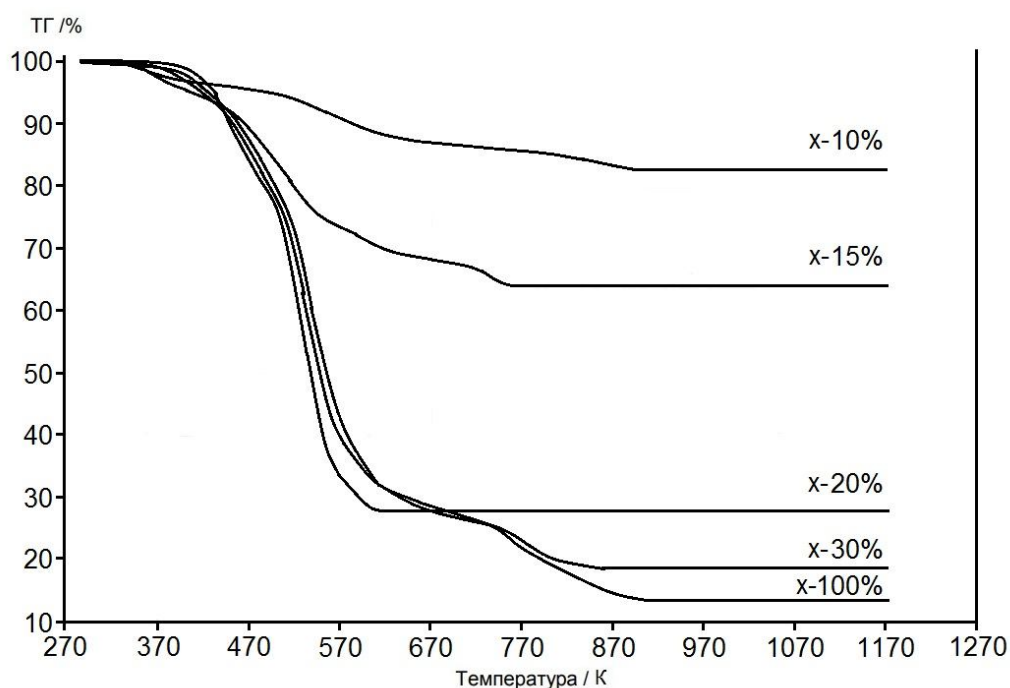


Рис. 3.6. Зависимость изменения относительной массы для композитных мембран различных составов и ПСК от температуры (x- количество ПСК).

3.3.2. Фазы, образующиеся при термолизе

Как было указано выше, по кривым ТГ сложно точно выделить температурный участок формирования фаз термолиза ПСК. Уточнить эти участки позволяет кривая ДТГ. На кривых ДТГ для всех исследуемых мембран наблюдается пять минимумов. Для композитных мембран с содержанием ПСК до 20 масс. % на кривой ДТГ отсутствует пик удаления молекул воды, характерный для ПСК при температуре 370 К. По всей видимости, он смещается в сторону более высоких температур от 420 К до 470 К, где наблюдается активное удаление летучих продуктов. Максимальная скорость удаления наблюдается при 460 К. Второй минимум наблюдается при температуре 520 К. Температура третьего минимума составляет 590 К и не изменяется от содержания ПСК в мембранах. Четвертый минимум наблюдается при 770 К и постепенно смещается до 670 К при увеличении концентрации ПСК в мембранах. И пятый минимум лежит в интервале 820 – 920 К. Для расшифровки брутто – состава полученных образцов и процессов, проходящих при термолизе композитных мембран, необходимо знать, что происходит в ПВС в отсутствие ПСК.

В процессе термической деструкции чистого полимера ПВС при низких температурах (≈ 370 К) происходит удаление воды [97], в интервале 470 – 670 К происходит деструкция полимера, которая идет по цепному механизму с удалением молекул воды и остатков уксусной кислоты с образованием двойных связей [97]. При более высокой температуре происходит окисление оставшихся углеродных цепочек.

Полученные данные позволяют предположить, что на первой стадии идут процессы дегидратации в ПВС и ПСК. Начинаются они при температурах выше 390 К, в процессе удаляется не более 0,5 молекулы воды в пересчете на 1 формульную единицу ПСК, потеря массы варьируется в пределах 2,8 – 4,1% (Табл. 3.4.). Более высокая температура дегидратации композита по сравнению с дегидратацией компонентов ПВС и ПСК отдельно, по всей видимости, связана с образованием химических связей и

более прочным взаимодействием, чем просто физическая смесь исходных компонентов. Это согласуется с [101], где авторы предполагают образование водородных связей между ОН-группами ПВС и мостиковыми атомами кислорода фосфорно-вольфрамовой кислоты. При дальнейшем нагревании в интервале от 410 до 490 К идут процессы более глубокой дегидратации композита и количество удаляемой воды увеличивается до $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ также на формульную единицу ПСК. В интервале 490 – 570 К идет дальнейшая дегидратация композита и удаление пластификатора – глицерина (температура кипения 560 К). При более высоких температурах происходит окончательное удаление воды с образованием углеродных цепочек и последующим их окислением, параллельно идет процесс дегидратации ПСК и восстановление ионов Sb(V) до Sb(III) с образованием $\text{Sb}_2\text{O}_{4,34}(\text{Sb}_6\text{O}_{13})$.

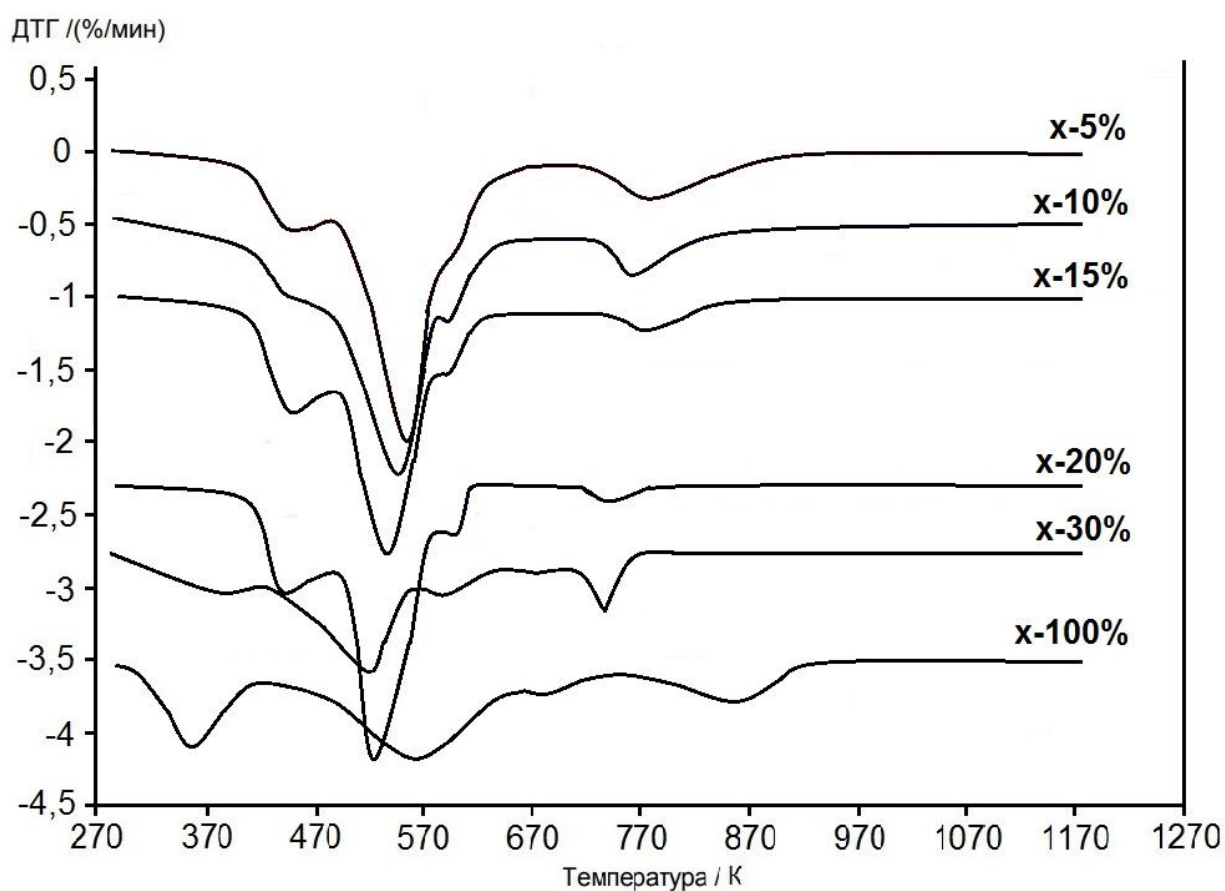


Рис. 3.7. ДТГ ПСК и мембран $100-x\%$ ПВС + $x\%$ ПСК где $0 \leq x \leq 30$ в интервале температур 298 – 1170 К.

Детальный расчет брутто составов композитных мембран с содержанием ПСК от 5 до 30 % при термическом разложении с изучением продуктов реакций не проводился. Проведенные термические исследования позволили определить температурные пределы устойчивости композитных мембран на основе ПВС и ПСК.

3.4. Термолиз композитных мембран на основе МФ-4СК и ПСК

Для проведения исследований электрических характеристик гибридных мембран на основе промышленно используемого полимера МФ-4СК необходимо изучить температурные интервалы их устойчивости. Изучение химических превращений, происходящих при термическом воздействии, проводили на композитных мембранах, полученных 2 методами: полива на подложку суспензии, состоящей из ПСК и водного раствора МФ-4СК, и методом *in situ* путем выдержки готовой пленки МФ-4СК в растворе оксихлорида пентавалентной сурьмы с последующим гидролизом. Контролировать количество ПСК в мембране на данный момент не удастся, в связи с этим был проведен термолиз в интервале 298 – 970 К, в ходе которого в тигле оставалось небольшое количество порошка $Sb_2O_{4,34}(Sb_6O_{13})$.

Метод дериватографии позволил установить количество ПСК, содержащейся в композитной мембране, полученной методом *in situ*.

Для удаления остатков мономера и различных кислот мембраны перед термическим воздействием подвергали кондиционированию [136].

Сравнение полученных данных проводили с исходной мембраной МФ-4СК, предварительно подвергнутой кондиционированию [136] для проведения эксперимента в одинаковых условиях.

Полученная ТГ зависимость для исходной мембраны МФ-4СК характеризуется наличием трех участков (рис. 3.8.), соответствующих изменению массы образца. Однако по ТГ кривой однозначно сказать, что химические превращения идут в три стадии, затруднительно, как и в случае рассмотрения термических превращений в ПСК. Поэтому была построена

кривая ДТГ, на которой наблюдается 3 максимума, подтверждающие предположение о трех стадиях прохождения процесса термолиза МФ-4СК.

Согласно [22,137], на первом участке при температуре до 570К может происходить потеря массы до 10%, которая, по всей видимости, зависит от влажности исследуемого образца. В нашем образце МФ-4СК уменьшение массы составило 10%. Согласно исследованиям [137], на первом участке происходят процессы дегидратации - удаление воды из пор и каналов.

Вторая стадия реализуется в интервале 570 – 720 К [137], и величина потери массы может достигать 20%. На данном участке происходит десульфирование с удалением таких продуктов, как SO_2 , SO , CO_2 , COF_2 и др. [137]. В нашем случае на втором участке в интервале температур от 570 до 640 К происходит 18%-ная потеря массы (рис. 3.8.) от начальной массы образца, величина потерь на данном участке связана со степенью функционализации полимера. Авторы [137] указывают, что при термолизе МФ-4СК вторая стадия начинается при температуре 598,8 К и идет с потерей массы равной 6 – 7%.

Третий участок проходит с наибольшей потерей массы (от 70%) в зависимости от величины потери на первых двух стадиях. Согласно [22,137], при температурах выше 670 К происходит деструкция полимера (распад углеродной цепи) и окисление углерода до CO_2 (при термолизе на воздухе). Действительно, в интервале 640 – 820 К наблюдается наибольшая потеря массы с выходом линии кривой ТГ на ноль (рис. 3.8.), дальнейшее увеличение температуры вплоть до 970 К не приводит к изменениям на кривых ТГ и ДТГ.

Согласно полученным данным, исходя из предположения, что в интервале до 570 К происходят только процессы дегидратации, было рассчитано количество удаляющейся воды и количество молекул воды, приходящееся на 1 функциональную группировку SO_3H , которое составляет 4,5 H_2O .

Введение ПСК в объем мембраны методом полива приводит к изменениям вида кривых ТГ и ДТГ. Так, на кривой ТГ для образца МФ-4СК +1%ПСК наблюдаются две ступени с потерей массы 30 и 69%, указывающие на прохождение процессов термоллиза исследуемого образца в 2 стадии (рис. 3.9.). Однако на кривой ДТГ наблюдаются 4 максимума при температурах 346, 470, 594 и 720 К, указывающие на четырехстадийное осуществление процесса термоллиза. Температурные интервалы и величина потери массы на каждой стадии приведены в таблице 3.5.

Следует обратить внимание, что в интервале до 570 К происходит удаление 8% массы, что на 2% меньше, чем у исходной мембраны МФ-4СК. Наблюдается смещение температуры максимальной скорости удаления газообразных продуктов с 328 К до 353 К, что, согласно [96,112,137], связано с влиянием неорганического допанта, в частности, введенных частиц ПСК на систему пор и каналов мембраны МФ-4СК.

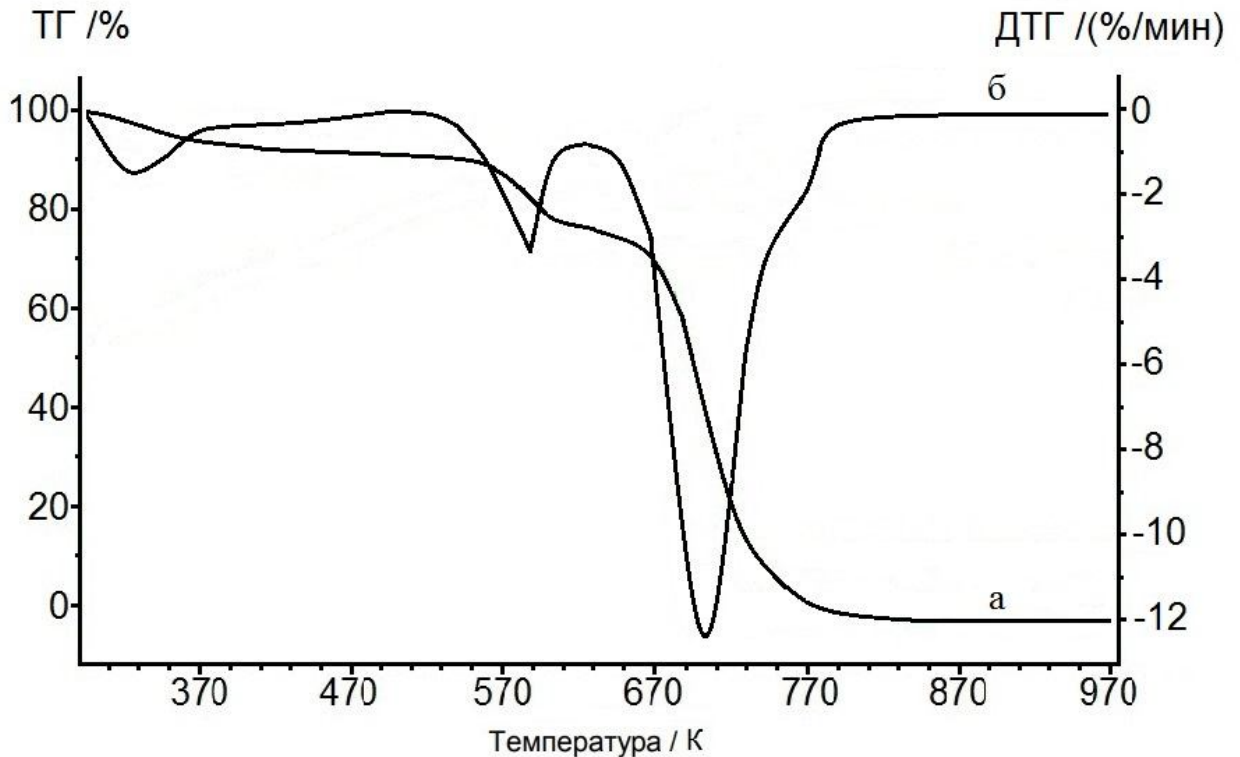


Рис. 3.8. Зависимость изменения массы МФ-4СК (а) и скорости изменения массы (б) от температуры.

Таблица 3.5.

Температурные интервалы и температуры максимальной скорости удаления газообразных продуктов, величина потери массы и площади пиков ДТГ

№ стадии	Температурный интервал ΔT , К	Температуры максимумов T_m , К	Потеря массы $\Delta \mu_{DTG}$, %	Площадь пиков $\Delta \mu_{DTG}$, %
1	320 – 410	350	4	4,8
2	410 – 530	464	4	1,6
3	530 – 630	596	18	15,6
4	630 – 720	724	70	78

Вторую стадию также следует отнести к процессам дегидратации частиц ПСК и образованию P_1 -фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$, так как исходная мембрана не имеет в данном температурном интервале изменений скорости уменьшения массы образца. Однако согласно расчетам, количество ПСК, содержащейся в мембране МФ-4СК, составляет 1,2% и ее дегидратация не может обеспечить потерю массы в размере 4%. Следовательно, данный эффект связан с процессами дегидратации ПСК и мембраны. Третий максимум на кривой ДТГ мембраны МФ-4СК +3%ПСК в области 530 – 630 К отличается от такового на ДТГ мембраны МФ-4СК большей площадью максимума, что происходит в результате наложения нескольких процессов: дегидратации P_1 -фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ до состава $Sb_2O_5 \cdot 0,5H_2O$ и десульфирования МФ-4СК. При температурах выше 630 К наблюдается наибольшая потеря массы и смещение максимума на 20 – 25 К в область высоких температур. По всей видимости, ПСК выступает в качестве ингибитора процессов деструкции углеродного скелета. При достижении температуры 810 К проходят все процессы, связанные с потерей массы, в том числе и восстановление Sb_2O_5 до Sb_6O_{13} ($Sb_2O_{4,34}$), так как дальнейшее увеличение температуры не приводит к изменению массы тигля (рис. 3.9.).

Количество воды, выделяемое в процессе дегидратации, составило 8% от исходной массы и в пересчете на 1 функциональную группировку - 4,9 H_2O . Таким образом, наблюдается небольшое увеличение влагосодержания композитной мембраны.

Вид кривых ТГ и ДТГ термолиза композитной мембраны МФ-4СК + ПСК, полученной методом *in situ*, отличаются от таковых для исходной мембраны МФ-4СК и МФ-4СК + 3% ПСК. Так, на кривой ТГ образца МФ-4СК + ПСК присутствуют три ступени с потерей массы 13, 12 и 74,5 %, соответственно, которые указывают на три стадии прохождения процесса термолиза (рис. 3.10.). Уточнение количества стадий с помощью кривой ДТГ образца МФ-4СК + ПСК показало наличие четырех максимумов.

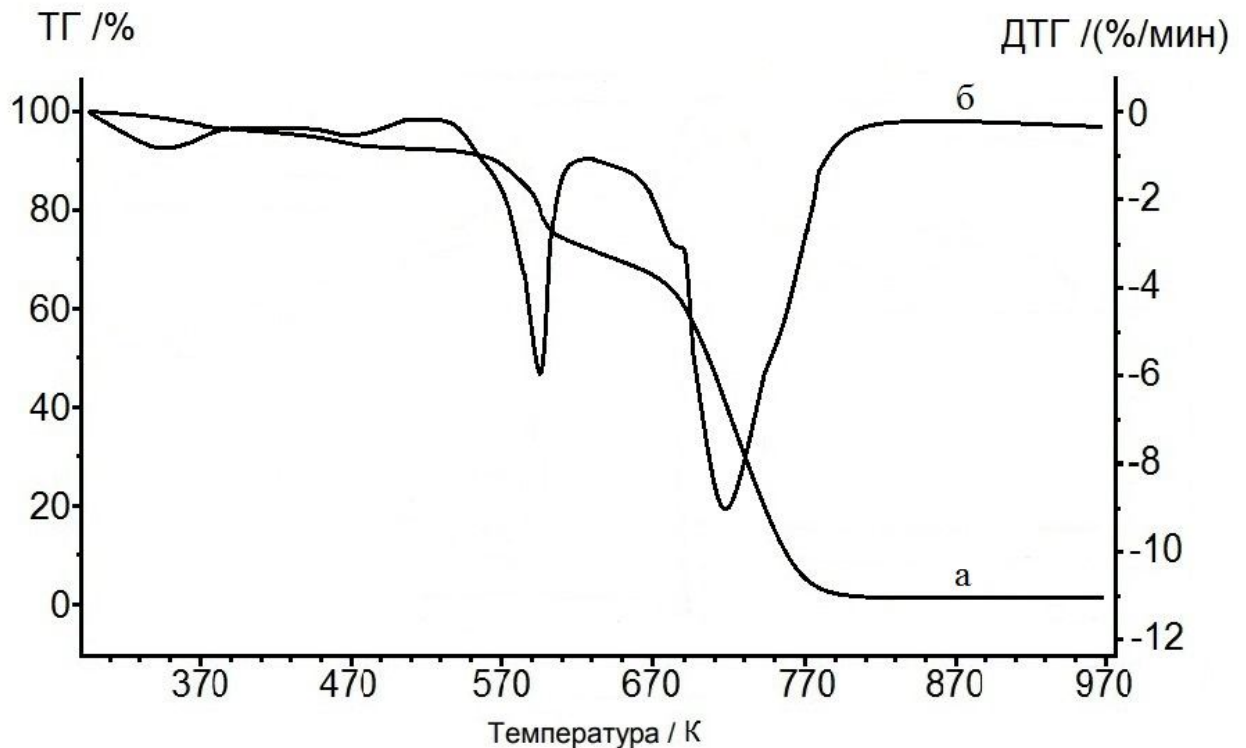


Рис. 3.9. Зависимость изменения массы МФ-4СК + 3% ПСК (а) и скорости изменения массы МФ-4СК + 3% ПСК (б) от температуры

Таблица 3.6.

Температурные интервалы и температуры максимальной скорости удаления газообразных продуктов, величина потери массы и площади пиков

№ стадии	Температурный интервал ΔT , К	Температуры максимумов T_m , К	Потеря массы $\Delta \mu_{ТГ}$, %	Площадь пиков $\Delta \mu_{ДТГ}$, %
1	320 – 390	334	7	12,1
2	390 – 610	580	13	13,8
3	610 – 730	698	62	67,3
4	730 – 780	750	6	6,8

Следовательно, термолиз МФ-4СК + ПСК проходит в 4 стадии (рис. 3.10.). Основные параметры, характеризующие кривые ТГ и ДТГ образца МФ-4СК + ПСК, приведены в табл. 3.6.

Первая стадия термолиза МФ-4СК + ПСК проходит в интервале от 320 до 390 К и характеризуется потерей массы равной 7%. Это практически в два раза больше по сравнению с аналогичным интервалом для мембраны МФ-4СК + 3%ПСК. В интервале 390 – 530 К происходит удаление молекул воды. Общая потеря массы в этом интервале составляет 6%, что является существенно больше, чем в исходной мембране МФ-4СК и мембране МФ-4СК + 3%ПСК.

Сравнивая между собой область до 570 К для всех образцов, можно сделать заключение, что влагосодержание мембраны МФ-4СК + ПСК выше, чем исходной МФ-4СК и МФ-4СК + 3%ПСК. Однако авторы [22], проводившие исследования на мембранах Нафион 117, допированных ПСК методом *in situ*, подобных эффектов не наблюдали. Потеря массы, происходящая до 570 К, составила менее 2%. Это может быть связано с различным способом введения допанта в объем полимерной матрицы. В нашем случае мембрана выдерживалась в солянокислом растворе

оксихлорида сурьмы (V), а в [22] пентахлорид сурьмы растворяли в хлороформе в соотношении 1:8.

Следует обратить внимание на смещение максимума на кривой ДТГ образца МФ-4СК + ПСК, связанное с процессами десульфирования, на 15 К в область меньших температур по сравнению с образцом МФ-4СК + 3%ПСК и на 8 К в сравнении с исходной мембраной МФ-4СК. Похожие изменения наблюдали авторы [22], при введении ПСК в нафион 117, что приводит к смещению максимума с 590 до 570 К. Эту область авторы [22] связывают с удалением молекул воды из ПСК и не учитывают содержание воды в полимере, в котором, согласно [7], даже в сухом состоянии остается 2 молекулы воды на 1 функциональную группу SO_3H .

Положение 3 максимума на оси температур не меняется относительно исходной мембраны МФ-4СК и имеет значение 701 К. Сравнивая площадь второго пика на кривых ДТГ исходной мембраны и МФ-4СК + ПСК, следует заметить, что она практически не меняется. Четвертый пик, площадь которого составляет 6,8%, связан с удалением остаточных продуктов деструкции полимера.

Остаток в тигле представляет собой порошок белого цвета состава Sb_6O_{13} , масса которого составляет 0,4% и, в пересчете на $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, равна 0,48%. Высокие значения потери массы на первой стадии, связанные с процессами дегидратации, не могут быть связаны с изменением состава ПСК и удалением 1 молекулы воды из структурной единицы, так как содержание ПСК составляет менее 0,5%.

По всей видимости, частицы ПСК, размер которых, согласно данным РЭМ, составляет 80 нм., способствуют изменению структуры пор и каналов и повышению влагосодержания гибридной мембраны.

Таким образом, показано, что введение ПСК в объем мембран МФ-4СК приводит к увеличению влагосодержания композитных мембран и небольшому снижению термической устойчивости.

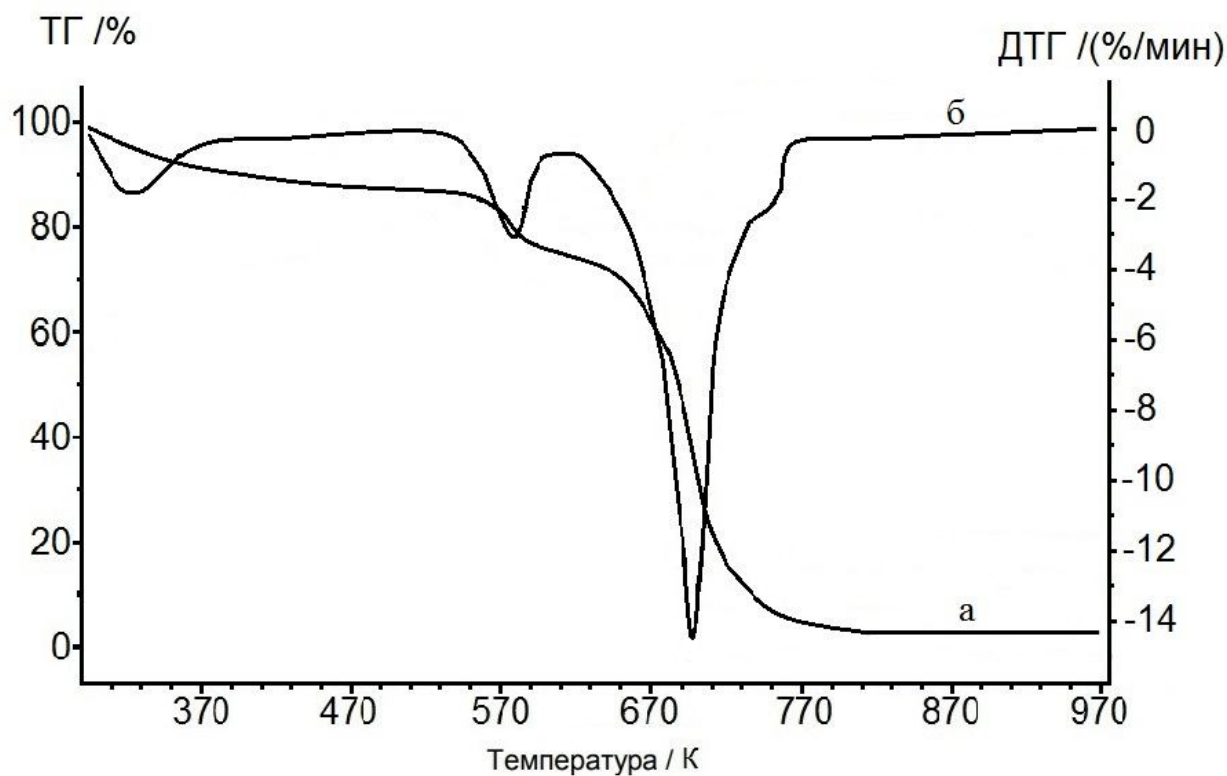


Рис. 3.10. Зависимость изменения массы МФ-4СК + ПСК (а) и скорости изменения массы (б) от температуры.

Изменение степени гидратации гибридных мембран влияет на диэлектрические параметры и величину протонной проводимости. Для установления степени влияния влажности полученных мембран на вышеприведенные параметры были проведены исследования комплексного импеданса и диэлектрических характеристик.

Глава 4. Протонная проводимость полисурьмяной кислоты при низких и средних температурах

В данной главе приводятся данные исследования диэлектрической релаксации и протонной проводимости 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.

4.1. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость ПСК при низких температурах

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что ПСК является протонным проводником [16,17,77-81]. Однако детальных исследований транспорта протонов и протонной проводимости методами диэлектрической и импедансной спектроскопии в широком интервале температур и частот не приводилось. В связи с этим интерес представляет изучение зависимости диэлектрических параметров и протонной проводимости от внешних условий в широком интервале температур.

4.1.1. Поляризация и диэлектрические потери в ПСК при низких температурах

Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты в интервале температур 220 – 290 К представляет собой кривую (рис. 4.1.), на которой можно выделить три участка: низкочастотный участок, характеризующийся аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon' > 1000$), среднечастотный, на котором происходит монотонное уменьшение величины диэлектрической проницаемости, и высокочастотный, на котором величина диэлектрической проницаемости имеет постоянное значение.

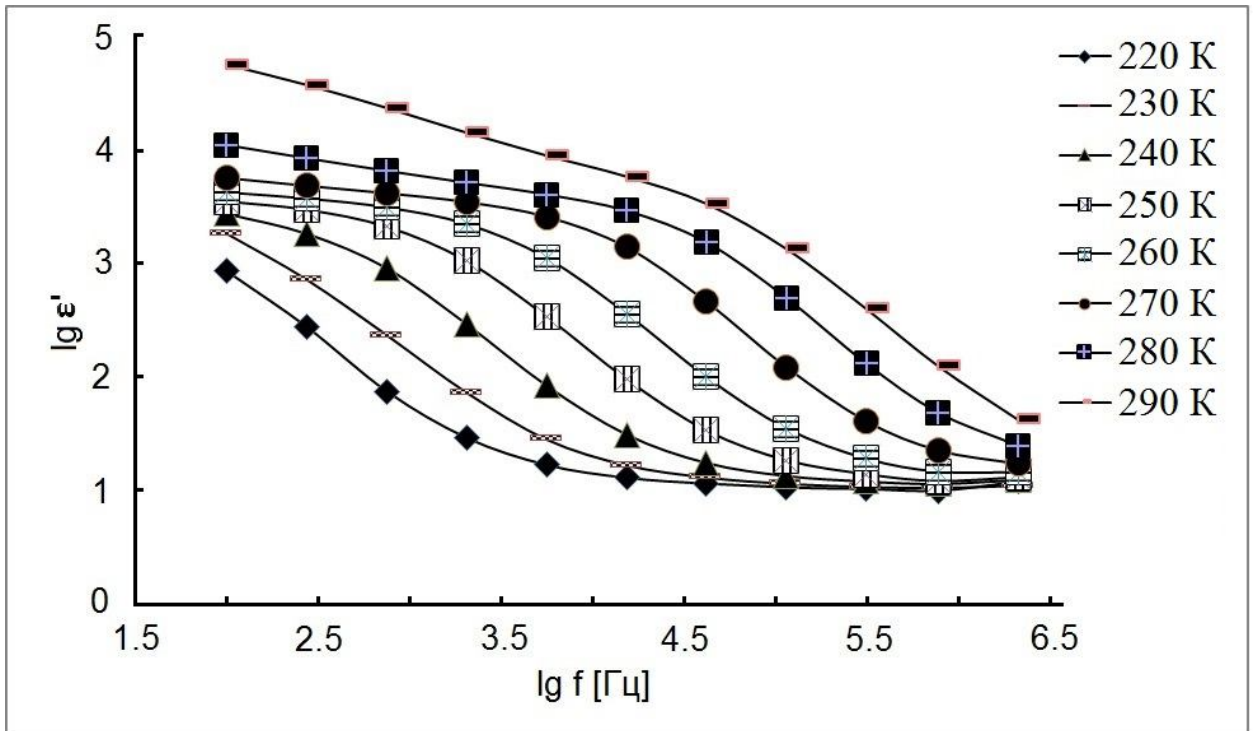


Рис. 4.1 Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

Большая величина ϵ' указывает на то, что в ПСК в исследуемом диапазоне частот наряду с быстрыми процессами поляризации, такими как электронная и ионно-деформационная поляризации и др., присутствуют более медленные процессы и основной вклад вносят именно они. Одним из них является ионно-миграционный тип поляризации, связанный с перемещением подвижных зарядов на расстояния намного больше элементарного скачка. Высокие значения ϵ' свидетельствуют о большой концентрации подвижных носителей заряда. Увеличение температуры приводит к увеличению диэлектрической проницаемости на низких частотах и смещению плато, наблюдаемого в диапазоне частот $10^5 - 10^6$ Гц при низких температурах, в область более высоких частот (Рис. 4.1). Данные изменения могут быть вызваны увеличением концентрации подвижных носителей заряда [78,138].

Похожие зависимости отмечают авторы [139,140] при исследовании твердых электролитов, проводящих по ионам фтора и лития. Описанное

изменение величины действительной части диэлектрической проницаемости от частоты и температуры указывает на наличие релаксационного процесса, происходящего в образце ПСК.

Реализация релаксационного процесса в ПСК подтверждается зависимостью мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты (Рис. 4.2), на которой наблюдаются максимумы, которые при увеличении температуры смещаются в область более высоких частот. Максимумы при температурах 220 и 230 К не наблюдаются, вероятнее всего они находятся в области более низких частот. В интервале 240 – 290 К максимум смещается по оси частот от $3,2 \cdot 10^2$ до $3,2 \cdot 10^4$ Гц.

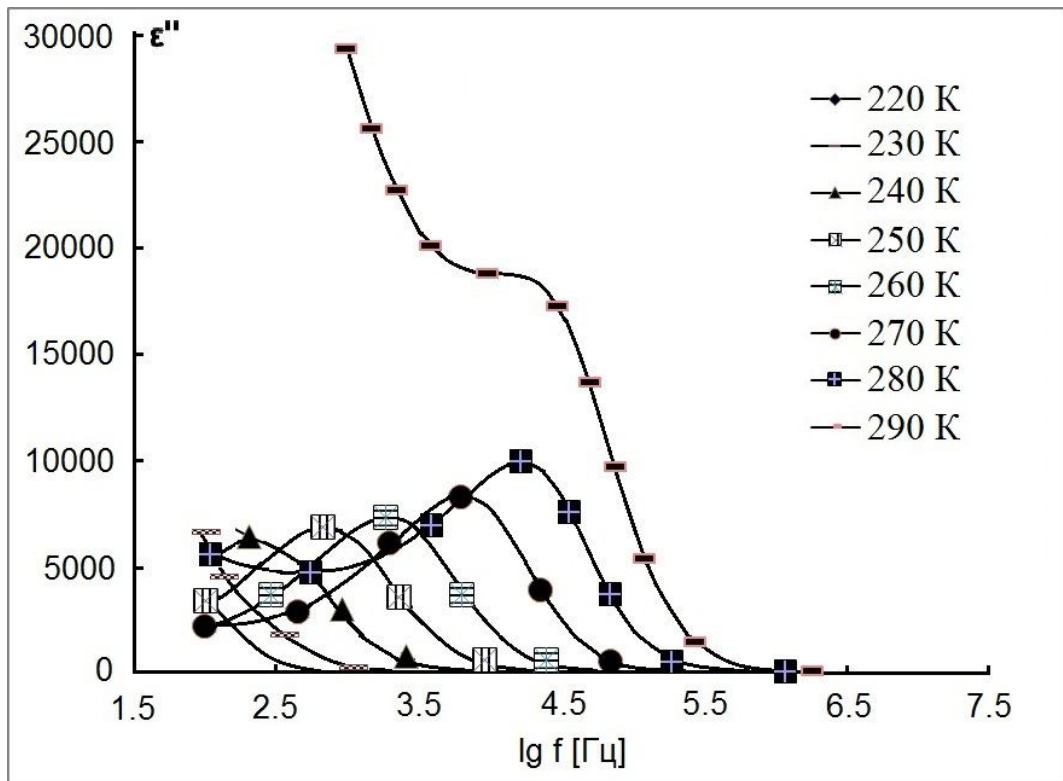


Рис. 4.2 Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ПСК от частоты имеют классический вид и представляют собой систему элементов, состоящих из двух диэлектриков с релаксационной и сквозной

проводимостью. Увеличение температуры приводит к увеличению вклада сквозной проводимости относительно релаксационной. Это хорошо видно при температурах 280 и 290 К (Рис. 4.2) и проявляется как увеличение значений ϵ'' на низких частотах. При температуре 290 К доля сквозной проводимости настолько велика, что максимум, связанный с релаксационной частью, практически не фиксируется (Рис. 4.2). Аппроксимация зависимостей (Рис. 4.1, 4.2) была проведена в работе [81].

Смещение максимумов при изменении температуры указывает на наличие некоторой энергии активации релаксационного процесса. По тангенсу угла наклона прямой зависимости натурального логарифма частот максимумов мнимой части диэлектрической проницаемости от обратной температуры (Рис. 4.3) определили величину энергии активации, которая составляет 50 кДж/моль.

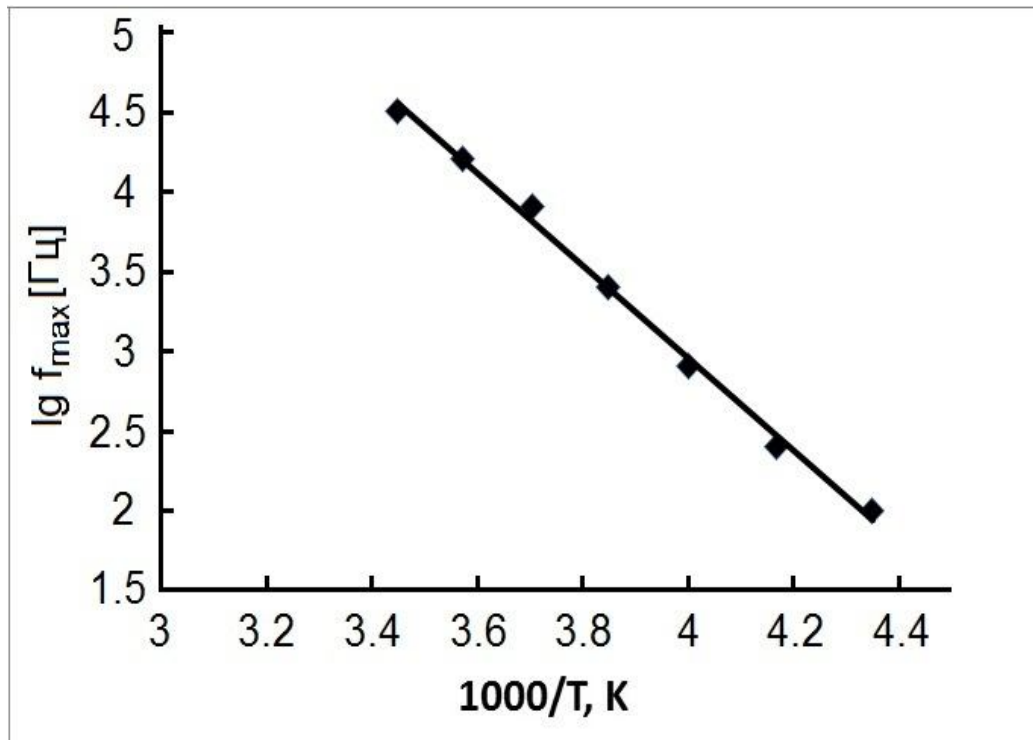


Рис. 4.3 Зависимость логарифма частоты максимумов ϵ'' от $1000/T$ для ПСК.

Большие значения действительной части диэлектрической проницаемости на низких частотах электрического поля свидетельствуют о большом количестве образуемых диполей, а большие значения мнимой части диэлектрической проницаемости – о большом количестве рассеянной энергии, связанной с перемещением подвижных зарядов на расстояния больше параметра элементарного скачка [81].

Описание транспорта протонов в ПСК оказывается достаточно сложным, так как образец, в целом, представляет собой гетерогенную систему, состоящую из протонпроводящих частиц и прослоек. При низкой температуре прослойки образуют плохо проводящие области вследствие замораживания адсорбированной воды. По-видимому, такой образец можно представить в виде макродиполей, заряд которых обусловлен концентрацией подвижных протонов. При длительном времени смещение заряда ограничивается размерами частиц ($l = 40 - 80$ нм). Это обуславливает реализацию релаксационных процессов в образце ПСК.

4.1.2. Импедансная спектроскопия ПСК при низких температурах

Анализ механизмов проводимости может быть проведен с помощью комплексного импеданса (зависимость Z'' от Z') [138]. Полученные годографы импеданса ПСК состава $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$ (Рис. 4.4.) в температурном интервале 230 – 290 К можно разделить на две области – полуокружность и прямая линия (диффузионная «шпора» [143]). Увеличение температуры приводит к уменьшению радиуса дуги полуокружности. Следует обратить внимание, что дуга полуокружности для всех температур исходит из точки начала координат. Аппроксимацией диффузионной шпоры на ось Z' было получено значение сопротивления твердого электролита и с помощью уравнения (2.19) рассчитано значение удельной проводимости при различных температурах.

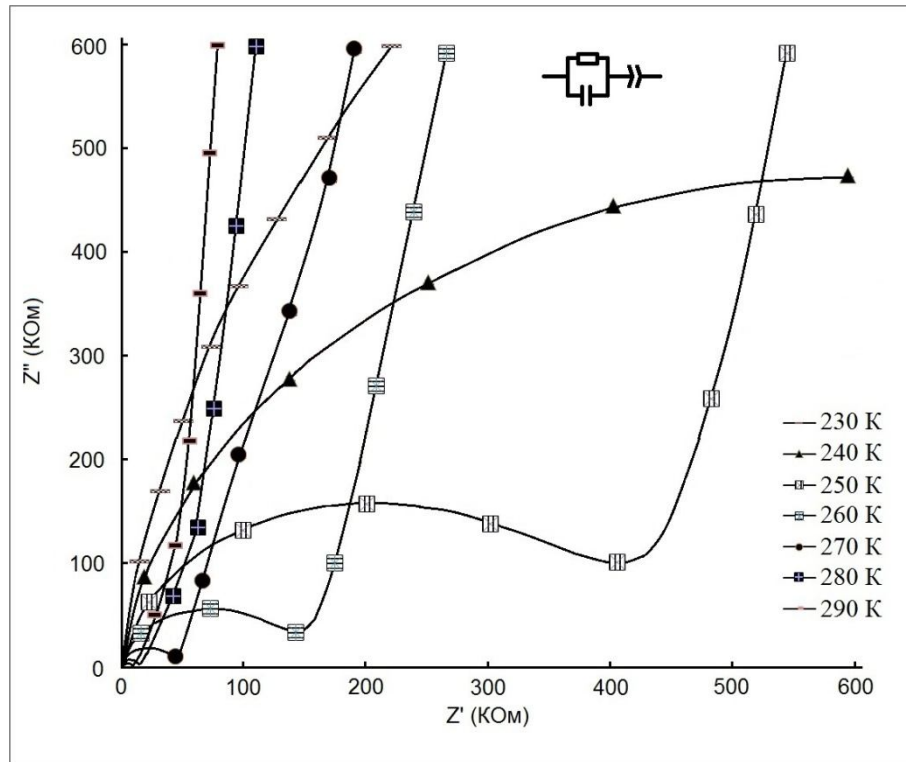


Рис. 4.4. Нодограф импеданса ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах.

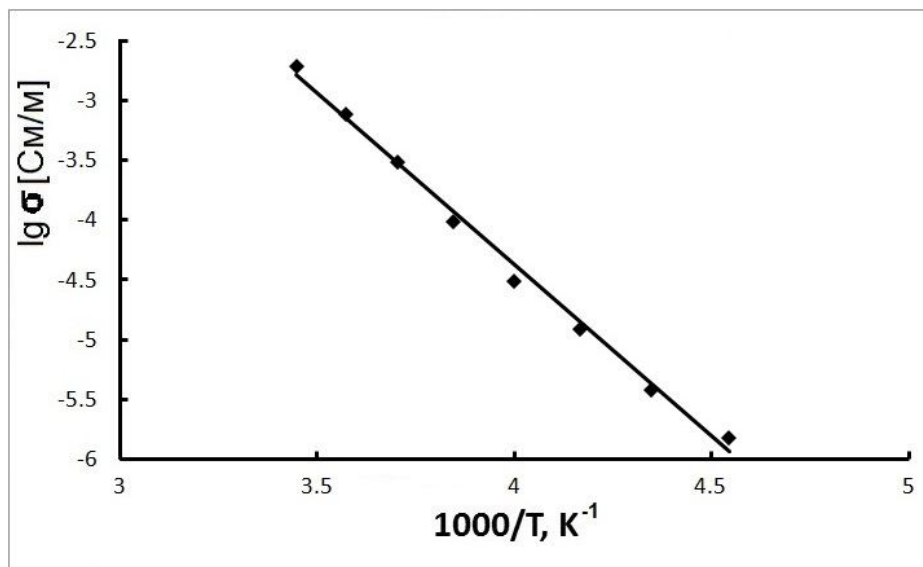


Рис. 4.5. Зависимость логарифма проводимости ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ от обратной температуры.

Полученная зависимость удельной проводимости от обратной температуры укладывается на прямую (рис. 4.5.). По тангенсу угла наклона

определили энергию активации проводимости, которая составила 50 кДж/моль.

Сравнивая значения энергий активации релаксационного процесса и протонной проводимости, можно заключить, что релаксационный процесс обусловлен транспортом протонов в ПСК и, по всей видимости, осуществляется структурными протонами. Это подтверждают данные авторов [17,18], которые исследовали подвижность протонов в ПСК методом ЯМР вплоть до температуры 440 К.

Согласно [144], гидратная оболочка неорганического материала в мелкодисперсном состоянии претерпевает фазовый переход вода-лед. На годографе он проявляется в виде резкого изменения сопротивления. В наших исследованиях такой скачок проводимости не фиксировался, что свидетельствует о преимущественном вкладе структурных протонов в проводимость ПСК.

4.2. Протонная релаксация и проводимость P_1 – фазы в интервале средних температур

Результаты исследования, проведенного ранее (глава 3), показывают, что состав ПСК изменяется при прокалке на температурах выше 370 К. Поэтому предварительно были получены образцы ПСК, прокаленные при 470 К (P_1 – фаза состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$). Измерения проводили при охлаждении образцов в герметичной ячейке, что позволило избежать сорбции атмосферной влаги.

4.2.1. Исследование зависимости комплексного электрического модуля P_1 – фазы от температуры

Зависимость действительной части электрического модуля от температуры позволяет выявить процессы, происходящие в области высоких частот, и исключить мешающее влияние медленных процессов поляризации в области низких частот. При низких частотах значения M' практически

равны нулю (рис.4.6.). Увеличение частоты приводит к резкому росту M' с последующим образованием максимума на частотах более 10^5 Гц, при температурах 370 – 410 К. Это может быть связано с увеличением подвижности протонов.

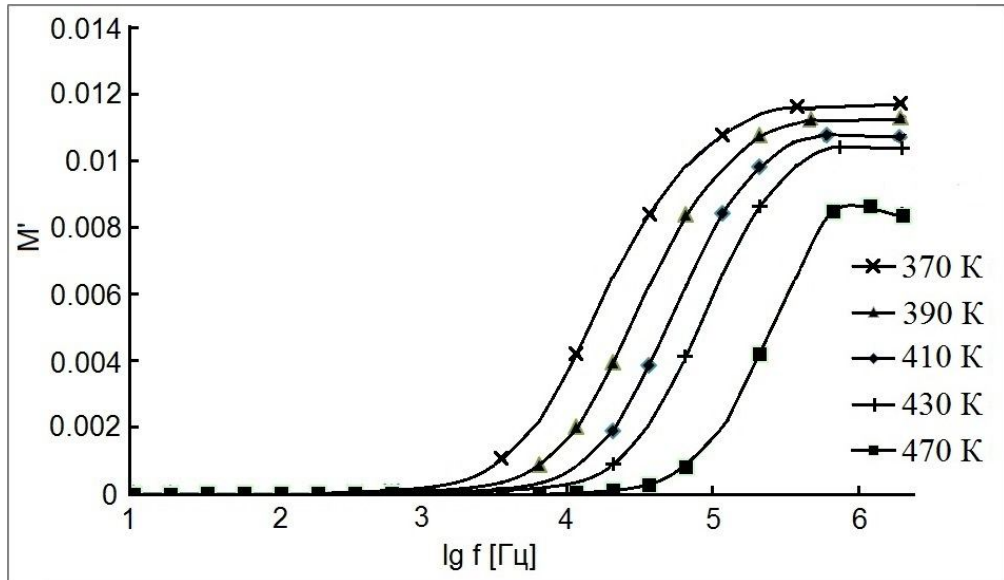


Рис. 4.6. Зависимость действительной части электрического модуля P_1 – фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ от частоты при температурах 370 – 470 К.

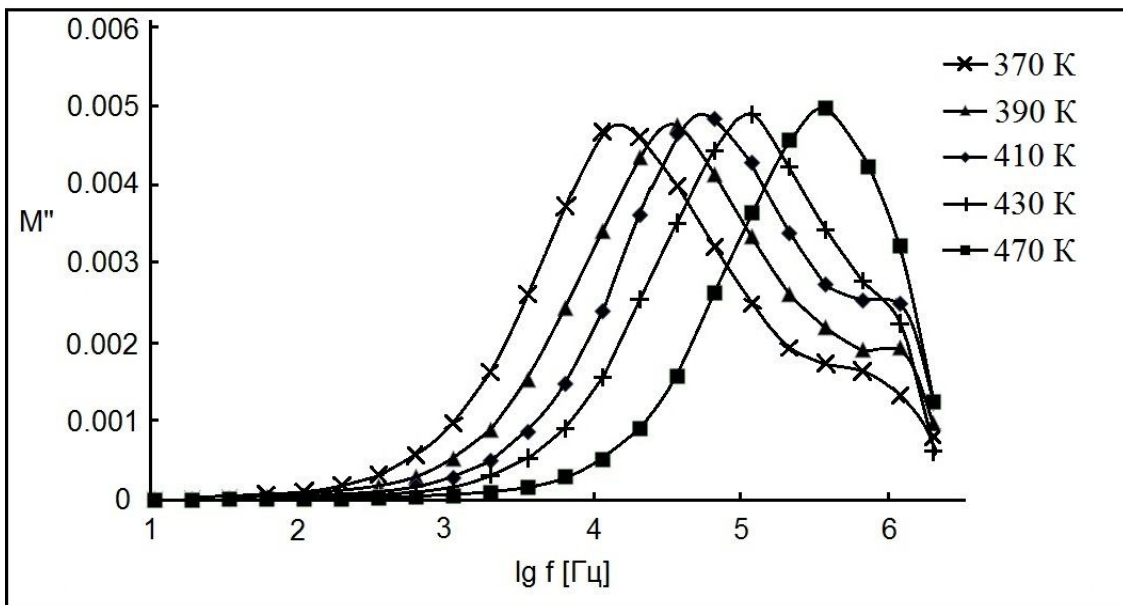


Рис. 4.7. Зависимость мнимой части электрического модуля P_1 – фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ от частоты при температурах 370 – 470 К.

Зависимость мнимой части диэлектрического модуля P_1 – фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ от частоты имеет максимумы (Рис. 4.7.), которые указывают на наличие релаксационного процесса.

Энергия активации релаксационного процесса, найденная с помощью зависимости логарифма частоты максимумов мнимой части электрического модуля P_1 -фазы от температуры (рис. 4.8.), составила 42 кДж/моль.

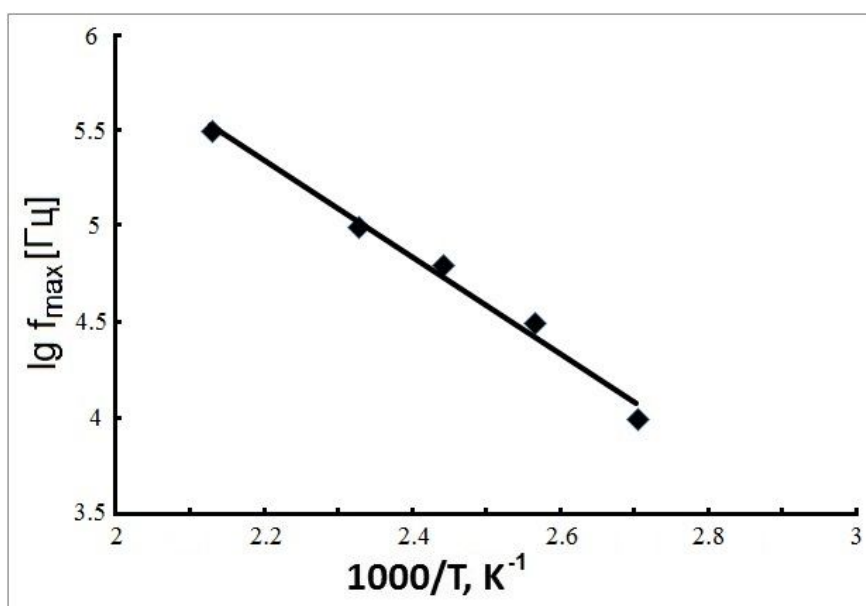


Рис. 4.8. Зависимость проводимости P_1 -фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ от температуры.

Полученное значение энергии активации релаксационного процесса в P_1 -фазе имеет меньшее значение, чем в ПСК. По всей видимости, это связано с изменением протонгидратной подрешетки и путей транспорта протонов.

4.2.2. Импедансная спектроскопия P_1 -фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ при средних температурах

На годографах импеданса P_1 -фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ в интервале 370 – 470 К (Рис. 4.9.), можно выделить две области: дуга полуокружности и диффузионную «шпору» [143] как и на годографах ПСК состава $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$ полученных в диапазоне температур 230 – 290 К. При увеличении

температуры наблюдается уменьшение радиуса полуокружности. Наличие одной дуги полуокружности для полидисперсного материала указывает на незначительное различие свойств зерен, границ зерен и межзеренного пространства [138,143]. Область (точка) перехода от полуокружности к «шпоре» соответствует величине сопротивления образца Р₁-фазы состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

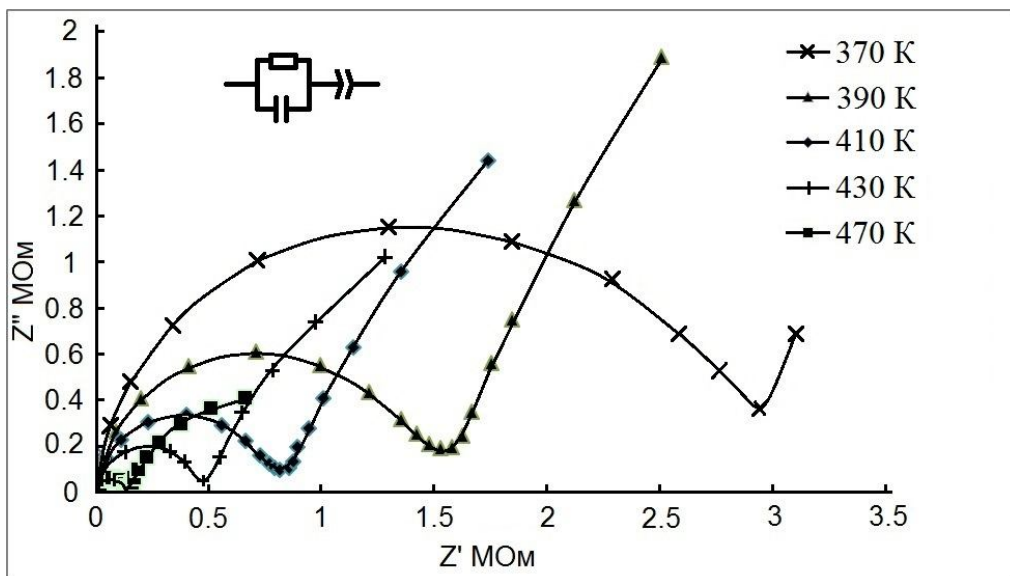


Рис. 4.9. Нодограф импеданса Р₁-фазы состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

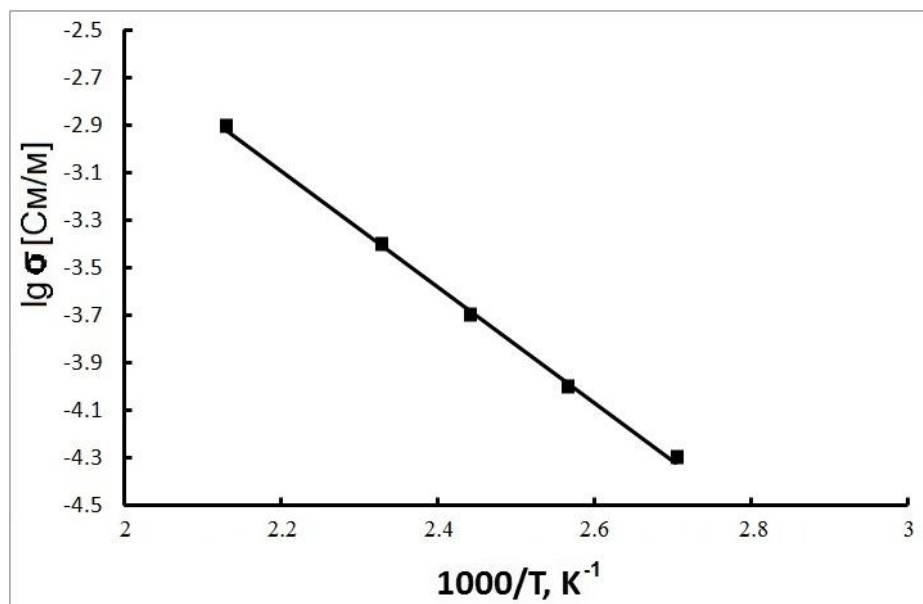


Рис. 4.10. Зависимость логарифма проводимости Р₁-фазы состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от обратной температуры.

Согласно выражению (2.19), по значениям R было найдено значение удельной проводимости P_1 -фазы и построена зависимость $\ln \sigma' = f(1/T)$ (рис. 4.10.), по тангенсу угла наклона которой было найдено значение энергии активации. Она составляет 42 кДж/моль и совпадает по величине с приведенным в [77,86] значением энергии активации протонной проводимости. Для годографов импеданса P_1 -фазы была подобрана эквивалентная схема, состоящая из параллельного соединения сопротивления и емкости шунтированной элементом CPE, где сопротивление соответствует сопротивлению P_1 -фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$.

Одинаковые значения энергии активации протонной проводимости и релаксационного процесса P_1 -фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ указывают на то, что релаксация в образце P_1 -фазы состава $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$ связана с транспортом протонов.

4.3. Транспорт протонов в ПСК, структура протонгидратной подрешетки

Наличие в ПСК протонсодержащих группировок и ионообменных свойств предполагает высокую мобильность протонов и, как следствие, наличие протонной проводимости. Однако в связи с дисперсностью ПСК полученные разными авторами [16,77,86] значения протонной проводимости сильно отличаются и существенно зависят от влажности образца и условий съемки.

4.3.1. Зависимость протонной проводимости от состава и структуры протонных группировок в ПСК

Протонная проводимость ПСК может быть обусловлена наличием протонов в объеме зерен и на поверхности частиц и связана с диссоциацией молекул воды при адсорбции. Разделить вклад в величину протонной проводимости объема и поверхности является нетривиальной задачей.

Протонная проводимость, обусловленная объемными протонами, может быть установлена путем изменения состава ПСК. Согласно

дериватографическим исследованиям, состав ПСК при температурах от 370 К до 470 К изменяется от $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Адсорбированные на поверхности твердых частиц молекулы воды удаляются при нагревании до температуры выше 370 К, следовательно, вклад поверхностной проводимости будет минимальным и им можно пренебречь. В интервале температур 230 – 290 К также можно считать, что вклад поверхностной проводимости частиц ПСК пренебрежимо мал в виду того, что при температурах ниже 273 К происходит замораживание адсорбированной воды (если она присутствует) на поверхности зерен ПСК.

Влияние состава на величину протонной проводимости анализировали по зависимости проводимости ПСК и P_1 -фазы от частоты электрического поля. На данной зависимости наблюдаются три участка, из которых наибольший интерес представляет второй участок, область плато (участок на котором проводимость не зависит от частоты), соответствующий величине протонной проводимости образца. Величина проводимости для ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при температуре 370 К составляет $5 \cdot 10^{-3}$ См/м – такая же, как для P_1 -фазы состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 470 К (рис. 4.11.).

Согласно [115,132], уменьшение количества молекул воды на формульную единицу хорошо известного протонного проводника – фосфорно-вольфрамовой кислоты приводит к падению проводимости. Для состава $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$, проводимость при 298 К составляет 0,17 См/см [115,132]. Однако при хранении на воздухе происходит дегидратация и следующий индивидуальный состав гидрата имеет формулу $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ с величиной проводимости $5 \cdot 10^{-3}$ См/см. При этом последний состав на воздухе продолжает дегидратировать.

Показано, что изменение состава ПСК происходит в результате деструкции диакватородных ионов на ионы оксония и молекулы воды, которые удаляются. Авторы [24] указывают на более высокую вращательную подвижность иона оксония по сравнению с диакватородным ионом. Однако, в нашем случае при удалении молекул воды происходит изменение

катионной подрешетки и как следствие механизма транспорта протонов и лимитирующей стадии. Лимитирующей стадией для ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является перенос протонов при вращении диакваводородных ионов в гексагональных полостях образованных 16d- и 8b- позициями. Изменение состава с трех молекул воды до двух на формульную единицу приводит к изменению пути транспорта протона, где лимитирующей стадией является отрыв протона от атома кислорода расположенного в 48f- позициях.

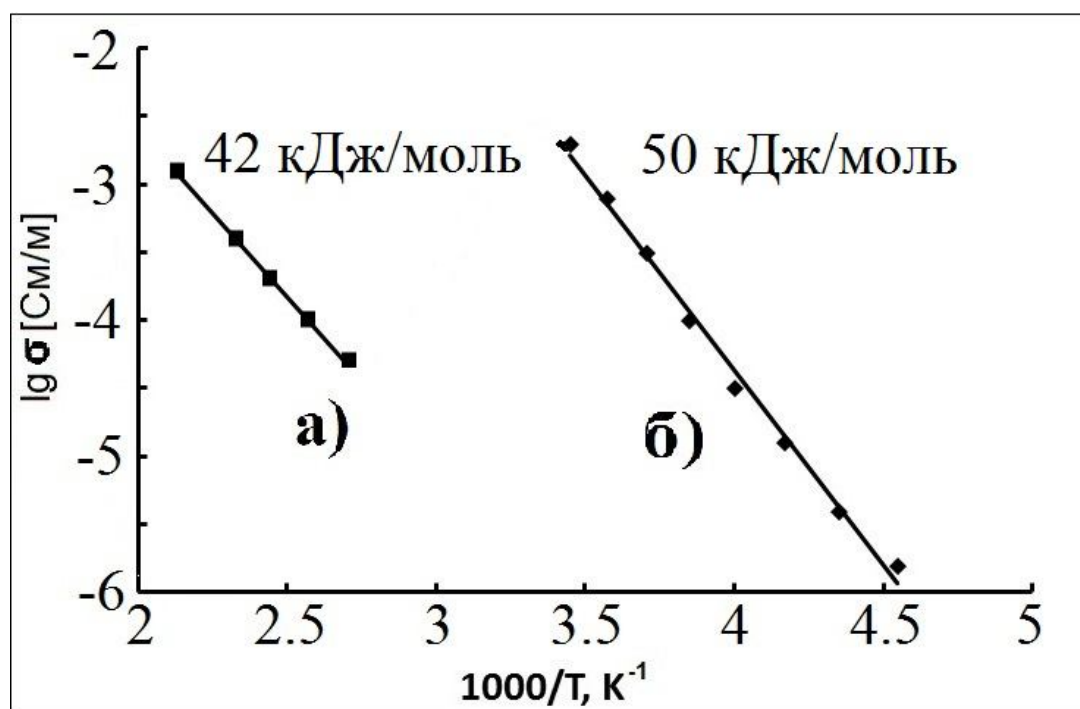


Рис. 4.11. Зависимость логарифма проводимости P_1 -фазы состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б) от обратной температуры.

По полученным результатам можно сделать вывод, что протонная проводимость воздушно-сухих образцов ПСК и P_1 -фазы относится к объемной и обусловлена наличием в структуре протонсодержащих группировок. Оценить вклад поверхностной составляющей проводимости можно путем изменения относительной влажности.

4.3.2 Зависимость протонной проводимости ПСК от влажности среды

Для оценки влияния относительной влажности воздуха на проводимость ПСК, предварительно стабилизировали состав ПСК путем выдержки образца в течении часа при температуре 380 К.

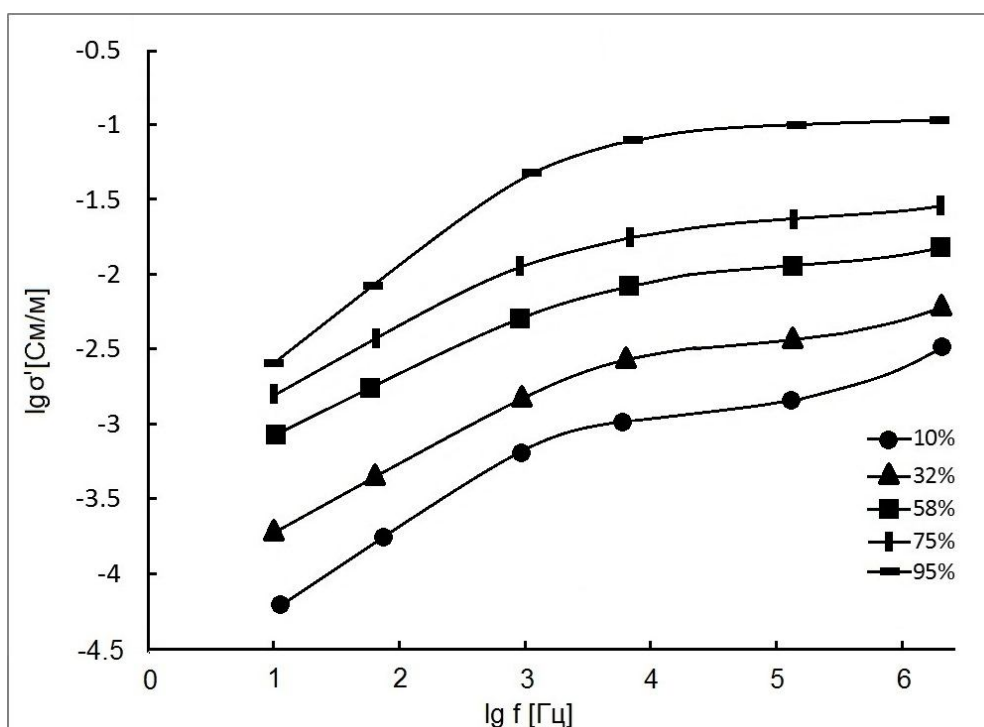


Рис. 4.12. Зависимость удельной проводимости ПСК от частоты электрического поля при различной относительной влажности (температура 298 К).

Величину проводимости рассчитывали из сопротивления, найденного из годографов импеданса по отсечке на оси активных сопротивлений, которая совпадает со значениями удельной проводимости ПСК в области плато (рис. 4.12.). Изменение относительной влажности варьировали в пределах от 10 до 95%. Полученная зависимость удельной проводимости ПСК от относительной влажности хорошо укладывается на прямую (рис. 4.13.), величина проводимости изменяется от $1,15 \cdot 10^{-3}$ См/м до 0,1 См/м для влажности 10 и 95%, соответственно.

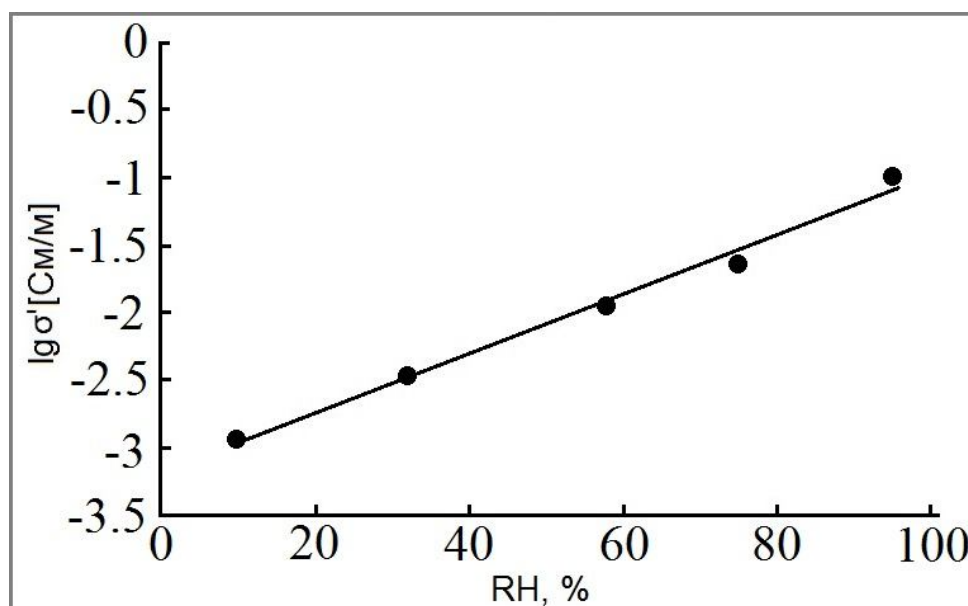


Рис. 4.13. Зависимость логарифма удельной проводимости ПСК от относительной влажности (температура 298 К).

Рост проводимости ПСК (рис. 4.13.) может быть обусловлен изменением состава в результате сорбции молекул воды и внедрением ее в кристаллическую решетку ПСК. По всей видимости увеличение относительной влажности от 10% до 60% приводит к росту количества молекул воды с 2 до 3 на формульную единицу, о чем свидетельствует изменение параметра элементарной ячейки (ПСК $a = 10,358\text{Å}$, P_1 -фаза $a = 10,342\text{Å}$). При более высоких значениях относительной влажности параметр элементарной ячейки не изменяется [94] и сорбция воды идет на поверхности с образованием «псевдораствора» $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ [24,132], который образуется в результате диссоциации молекул воды. В результате устанавливается динамическое равновесие при котором подвижные протоны могут находиться в объеме и на поверхности частиц ПСК.

Глава 5. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость композитных мембран на основе полисурьмяной кислоты

В данной главе приводятся данные исследования поляризации и релаксационных процессов, протекающих в композитных мембранах на основе ПСК – ПВС и ПСК – МФ-4СК, и обсуждаются вопросы протонного транспорта.

5.1. Исследование диэлектрических параметров и протонной проводимости композитных мембран на основе поливинилового спирта и полисурьмяной кислоты

Введение частиц ПСК в поливиниловый спирт может влиять на процессы транспорта протонов и во многом определять поляризацию и диэлектрические потери в композитном материале. Измерение действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты и температуры для образцов различного состава 100-х% ПВС + х% ПСК, где $0 \leq x \leq 20$, позволяет изучить процессы транспорта протонов и разработать модели переноса в сложной гетерогенной системе.

5.1.1. Исследование процессов поляризации и релаксации протонов в композитных мембранах на основе ПСК – ПВС в зависимости от состава и температуры

Диэлектрическая проницаемость полученных мембран 100-х% ПВС + х% ПСК, где $0 \leq x \leq 20$, заметно выше, чем у исходных компонентов (ПСК и ПВС). Так, на зависимости действительной части диэлектрической проницаемости мембран различного состава от частоты электрического поля наблюдаются три области (рис. 5.1.).

Значения ϵ' для композита на низких частотах (рис. 5.1) превышают, более, чем на порядок, значения ϵ' для ПСК в аналогичном диапазоне частот. Это может быть связано с увеличением концентрации носителей и размеров макродиполей, так как увеличение количества неорганического допанта

(ПСК) приводит к росту действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 5.1.).

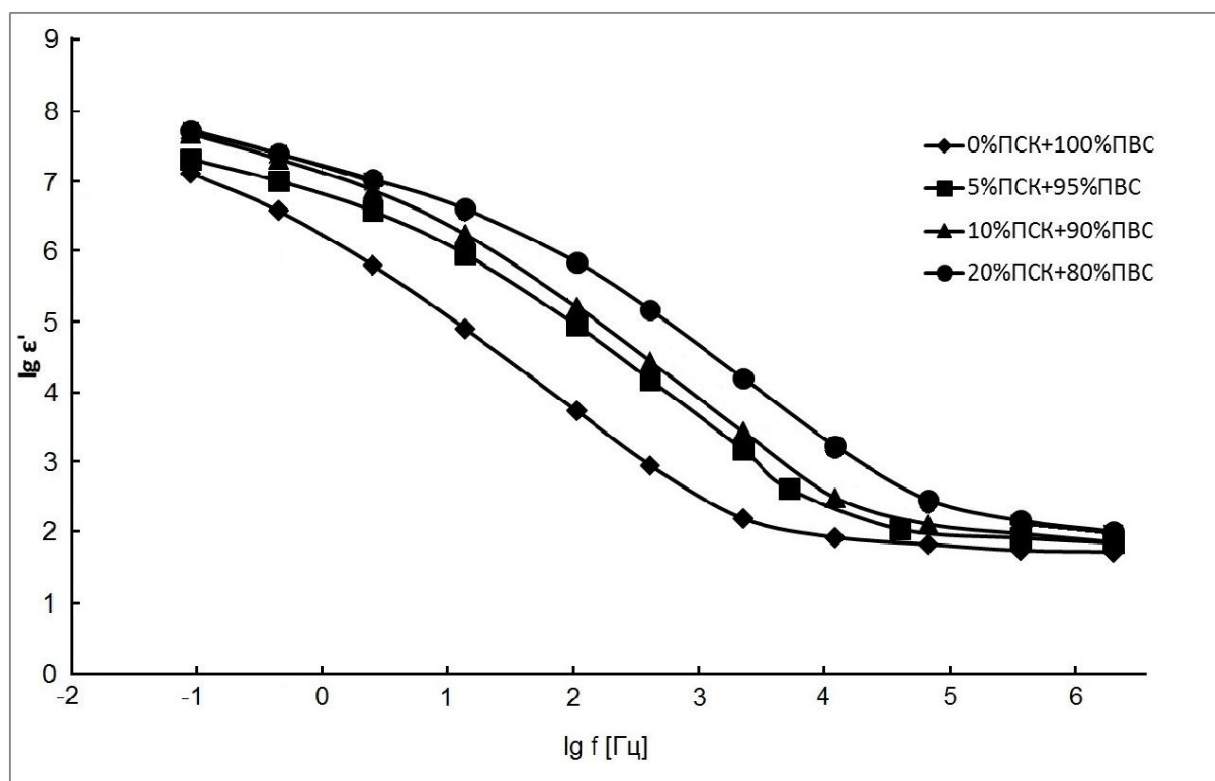


Рис. 5.1. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости композитных мембран состава 100-х% ПВС + х% ПСК, где $0 \leq x \leq 20$, от частоты электрического поля при температуре 298 К.

Следует обратить внимание на увеличение общей поляризуемости композитных мембран. Влияние концентрации ПСК в мембранах на быстрые процессы поляризации незначительно, так как величина ϵ' на высоких частотах практически не изменяется (рис. 5.1.). Следовательно, введение ПСК в полимерную матрицу дает основной вклад в ионно-миграционный тип поляризации, связанной с транспортом протонов.

С точки зрения влияния концентрации ПСК на проводящие свойства композита интерес представляет зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты. Однако в связи с отсутствием в исследуемом диапазоне частот максимумов рассмотрим зависимость тангенса угла

диэлектрических потерь от частоты, на которой наблюдаются максимумы, указывающие на наличие релаксационного процесса (рис. 5.2.). Величина максимумов имеет высокие значения, которые варьируются в пределах 20 – 25, и свидетельствуют о большом количестве рассеиваемой в образцах энергии. Также стоит обратить внимание на смещение положения максимумов в область больших частот при увеличении концентрации ПСК, что указывает на увеличение подвижности протонсодержащих группировок.

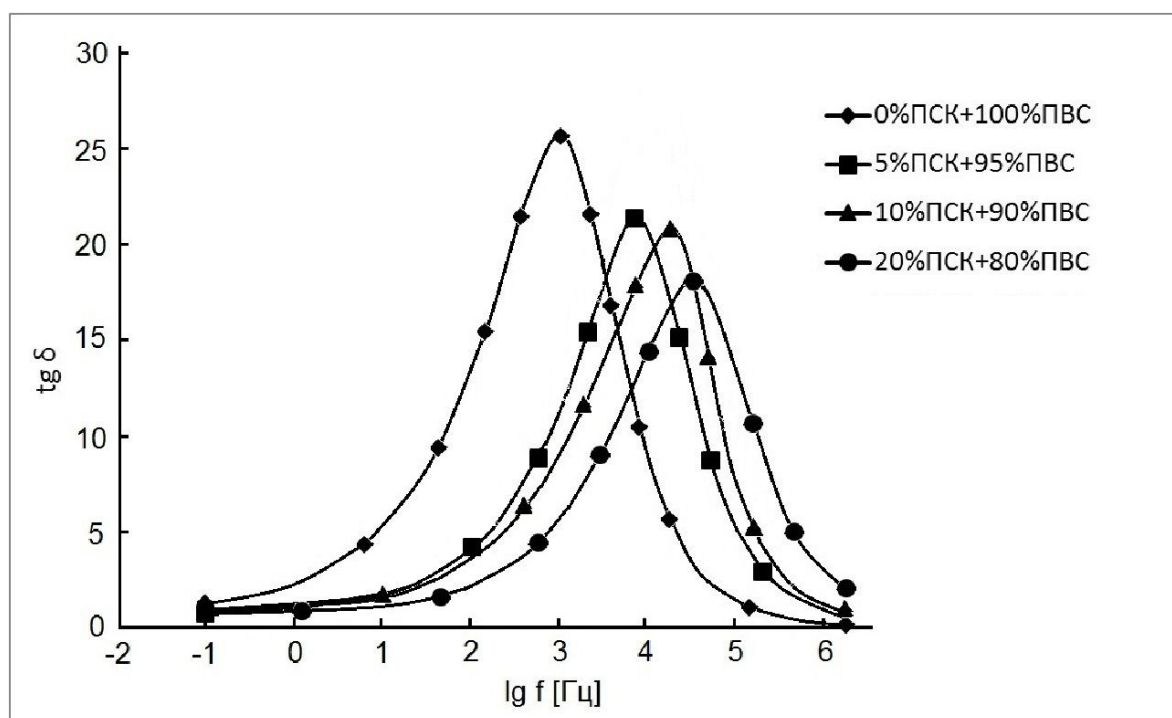


Рис. 5.2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь композитных мембран состава 100-х% ПВС + х% ПСК, где $0 \leq x \leq 20$, от частоты электрического поля при температуре 298 К.

Рассмотрение влияния концентрации на диэлектрические характеристики не дает исчерпывающей информации о композитных мембранах. Для получения наиболее полной информации были проведены исследования диэлектрических характеристик мембраны 80% ПВС + 20% ПСК при различных температурах.

Температурные изменения действительной части диэлектрической проницаемости наблюдаются во всем диапазоне частот (Рис. 5.3.) – увеличивается общая поляризуемость композитной мембраны при увеличении температуры. В области низких частот эти изменения существенно больше, что связано с увеличением количества подвижных протонов, которые дают основной вклад в ионо-миграционный тип поляризации.

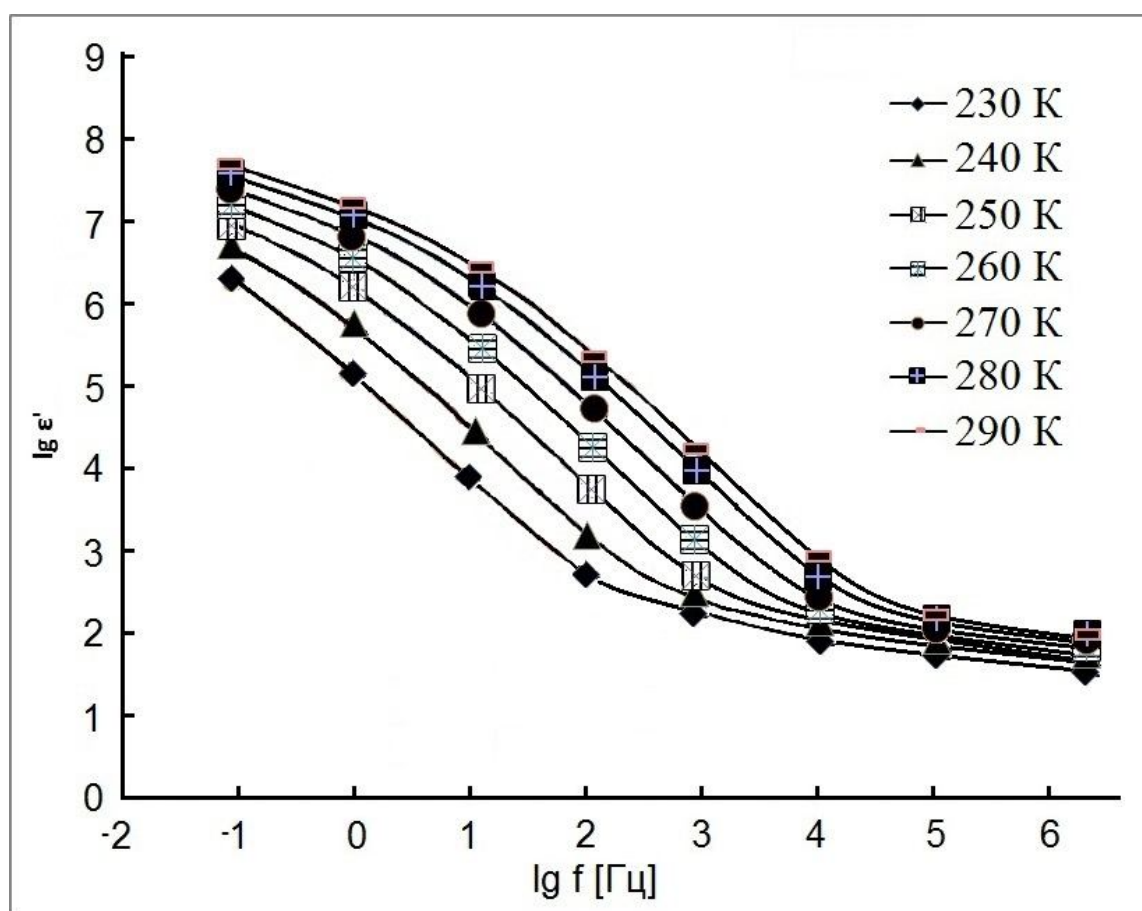


Рис. 5.3. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости композитной мембраны состава 80% ПВС + 20% ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

Оценить влияние температуры на подвижность протонсодержащих группировок возможно по зависимости тангенса угла диэлектрических потерь композитной мембраны от частоты (рис. 5.4.). Увеличение

температуры приводит к росту величины максимума тангенса угла диэлектрических потерь и его площади (рис. 5.4.), что указывает на увеличение рассеиваемой энергии в образцах. Смещение максимумов в область больших частот при повышении температуры связано с увеличением подвижности протонсодержащих группировок. Следует обратить внимание на несимметричность правого и левого плеча максимума, что может указывать на наличие дополнительных процессов с близким к основному временем релаксации.

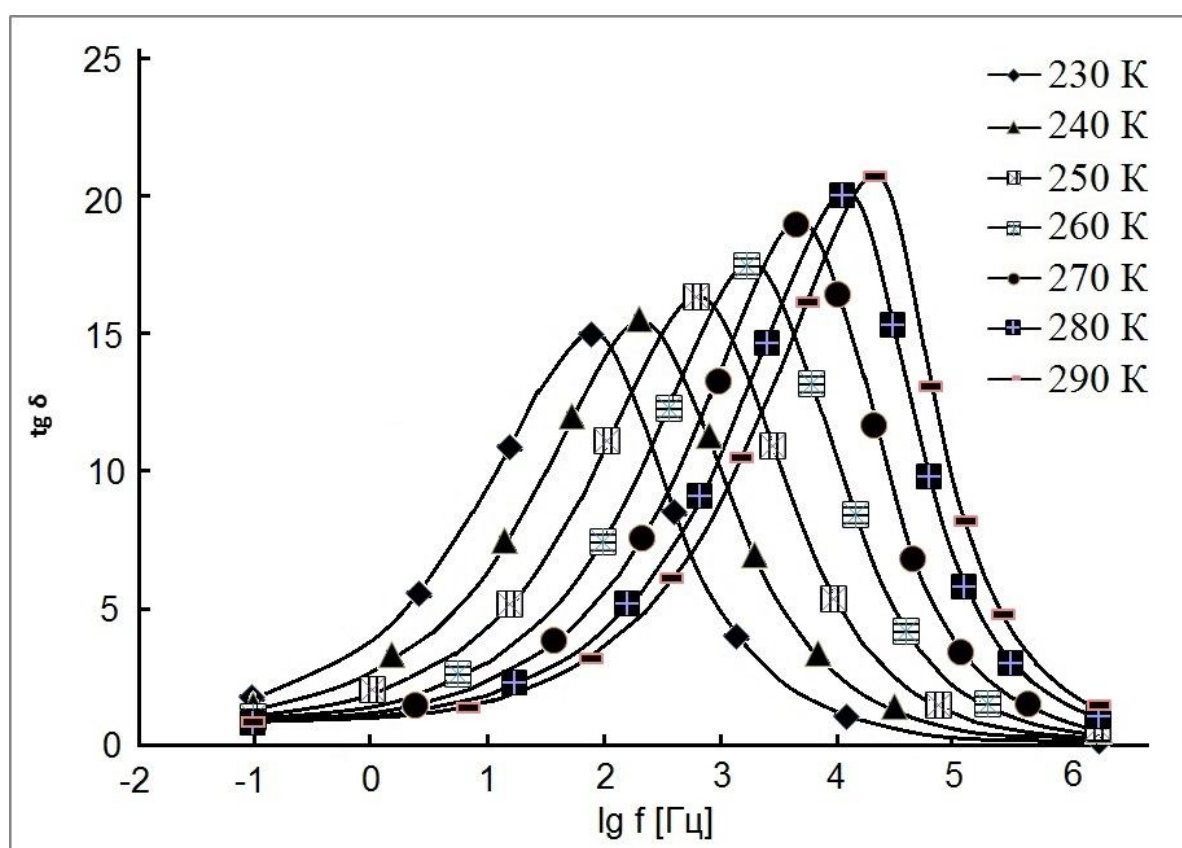


Рис. 5.4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь композитной мембраны состава 80% ПВС + 20% ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

Действительно, на зависимости мнимой части электрического модуля композитной мембраны от частоты наблюдается один максимум и начало формирования второго (рис. 5.5.), который полностью не прописывается в

связи с ограничением частотного диапазона до 2 МГц. Увеличение температуры приводит к смещению положения первого и второго максимумов в сторону больших частот, и при температурах выше 260 К второй максимум не наблюдается.

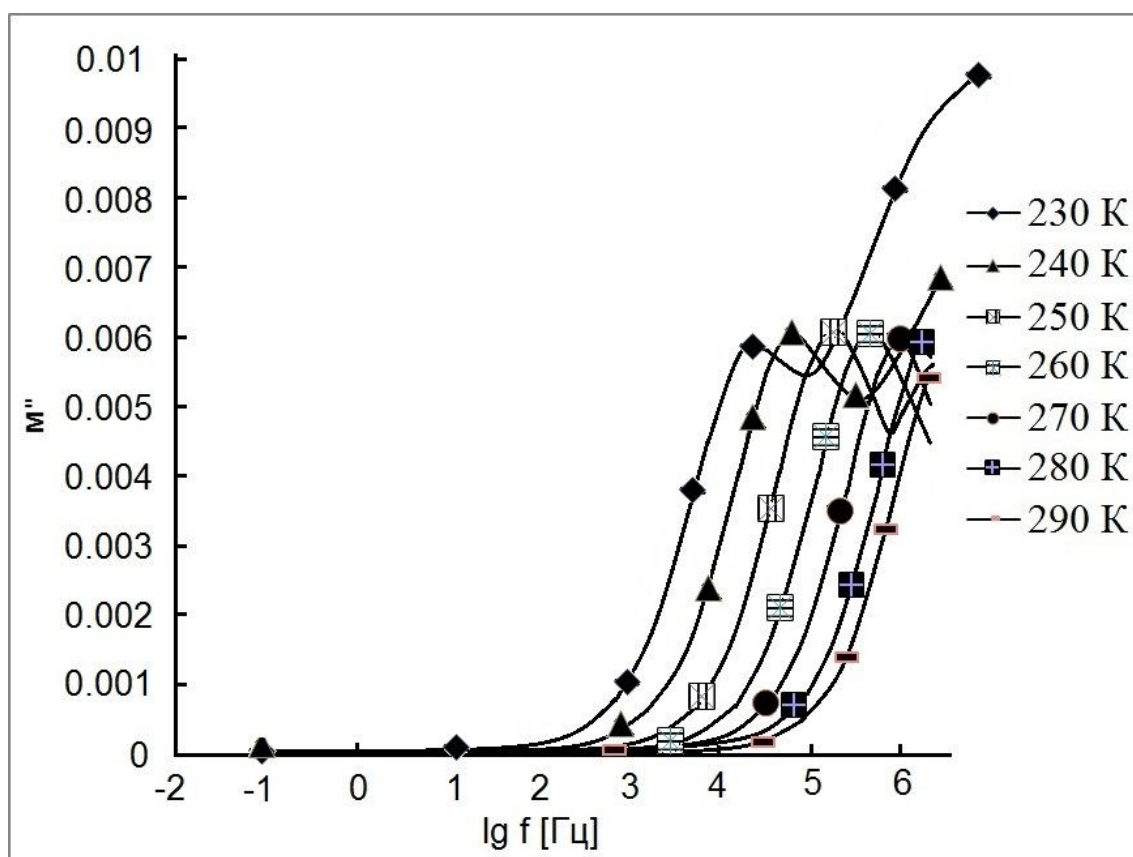


Рис. 5.5. Зависимость мнимой части электрического модуля композитной мембраны состава 80% ПВС + 20% ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

Таблица 5.1.

Энергия активации проводимости композиционных мембран на основе ПВС
и ПСК

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

Для определения энергии активации релаксационного процесса была построена зависимость натурального логарифма частоты максимума тангенса угла диэлектрических потерь от обратной температуры. Согласно полученным данным, введение и увеличение содержания ПСК в мембранах приводит к уменьшению энергии активации (Табл. 5.1.).

Это указывает на образование химических связей между ПСК и ПВС. Введение ПСК в состав другого полимера, обладающего протонной проводимостью, может привести к подобным изменениям.

5.1.2. Протонная проводимость композитных мембран ПСК + ПВС

На зависимости удельной проводимости композитных мембран от частоты наблюдается три области (рис. 5.6.). Для рассмотрения величины протонной проводимости интерес представляет вторая область – область частотно-независимого плато, которая смещается в область более высоких частот и больших значений удельной проводимости при повышении концентрации ПСК (рис. 5.6.).

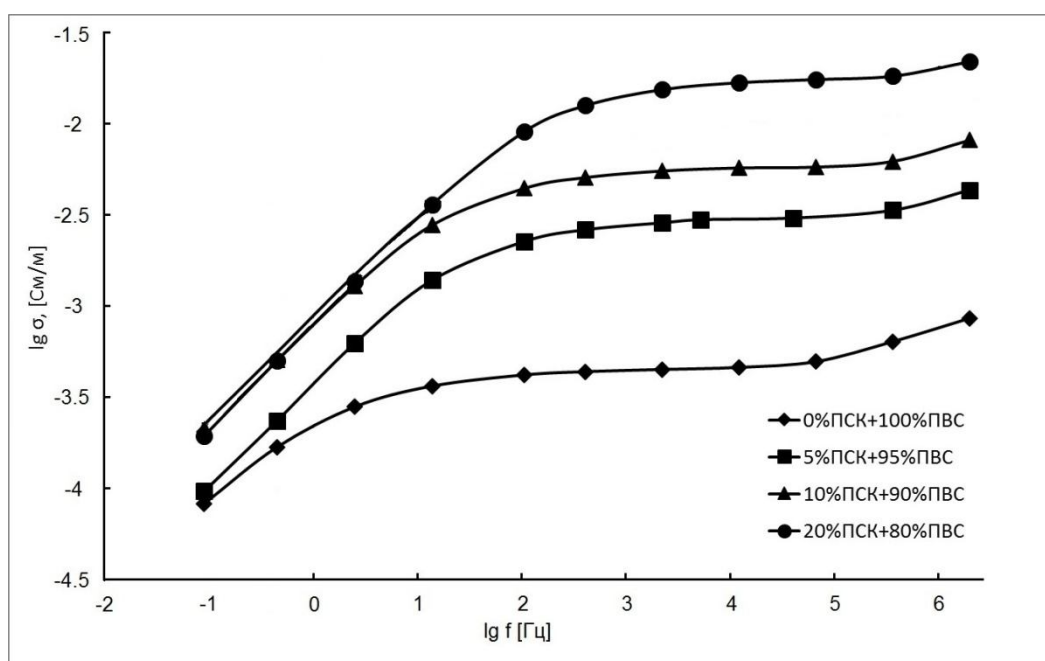


Рис. 5.6. Зависимость удельной проводимости композитных мембран состава 100-х% ПВС + х% ПСК где $0 \leq x \leq 20$ от частоты электрического поля при температуре 298 К.

Для определения энергии активации протонной проводимости полученных мембран были проведены исследования влияния температуры на протонную проводимость композитных мембран состава 100-х% ПВС + х% ПСК, где $0 \leq x \leq 20$, была построена Аррениусовская зависимость, для которой значения σ были взяты из области частотно-независимого плато.

Полученные значения для всех концентраций хорошо укладываются на прямую линию (рис. 5.7.). По тангенсу угла наклона прямых установили величину энергии активации протонной проводимости, которая уменьшается при увеличении концентрации ПСК (табл. 5.1.).

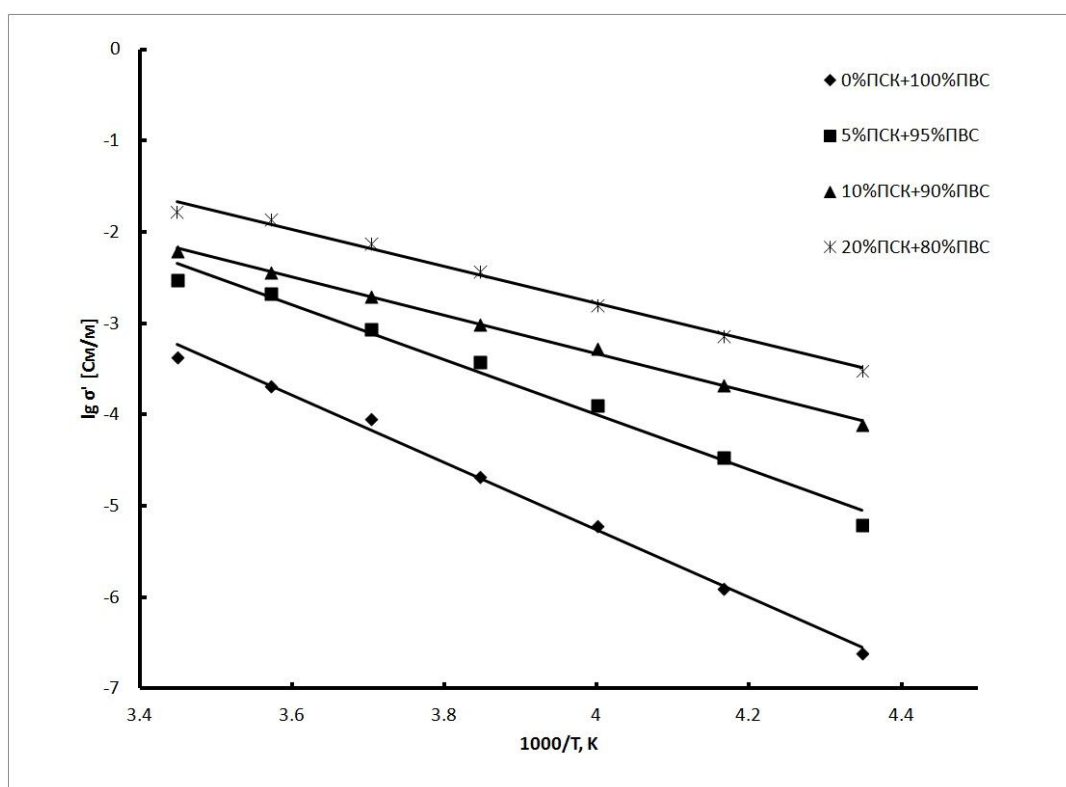


Рис. 5.7. Зависимость удельной проводимости композитных мембран состава 100-х% ПВС + х% ПСК где $0 \leq x \leq 20$ от обратной температуры.

Наименьшие значения энергии активации наблюдаются на образцах композитных мембран с содержанием ПСК выше 10 % (табл. 5.1.). С практической точки зрения интерес представляет мембрана с содержанием

ПСК 20%, так как при введении большего количества ПСК наблюдается ухудшение механических свойств.

В связи с низкой растворимостью ПСК в воде (Рис. 5.8. а.) возможно образование несимметричных водородных связей концевых атомов кислорода, находящихся на поверхности частиц ПСК с гидроксильными группами ПВС (Рис. 5.8. б.).

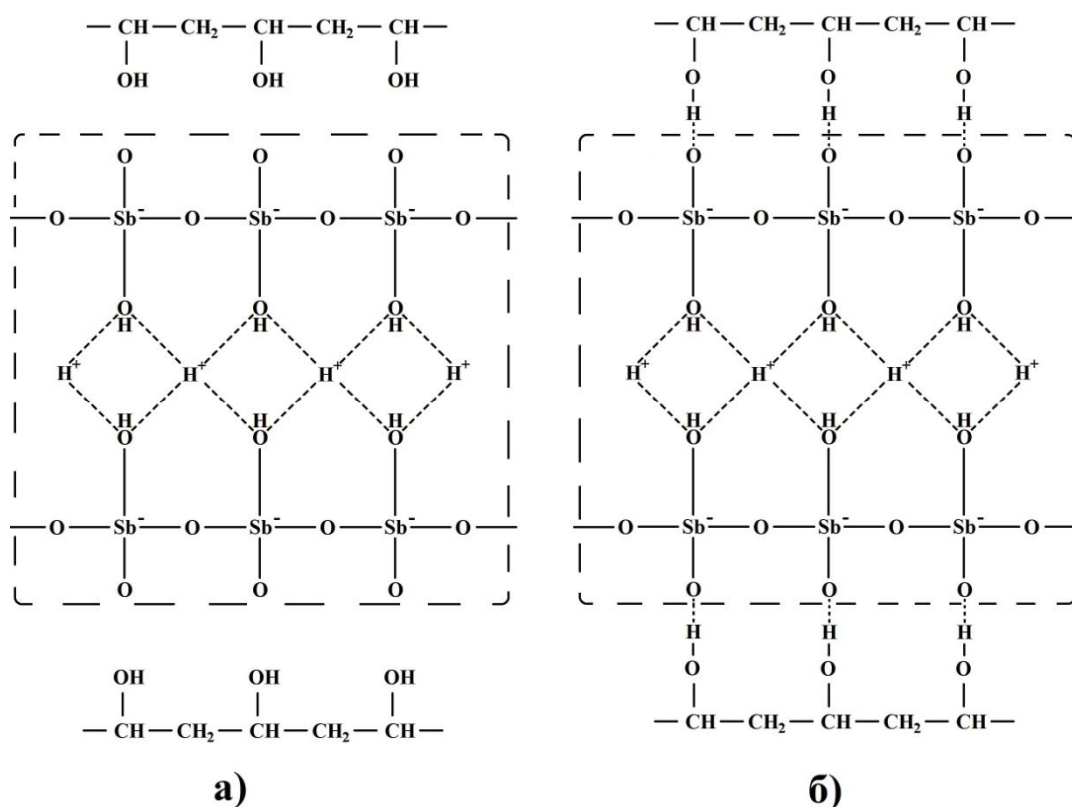


Рис. 5.8. Модель образования композитных мембран на основе ПВС и ПСК.

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 композитных мембран на основе ПВС и ПСК, по сравнению с исходными компонентами, связано с ростом концентрации центров перескока протонов.

5.2. Диэлектрическая проницаемость и протонная проводимость композитных мембран на основе МФ-4СК и полисульфамной кислоты

Исследования композитных мембран на основе МФ-4СК и ПСК представляют интерес в связи с их практическим использованием в низкотемпературных топливных элементах. Для решения вопроса о влиянии ПСК в качестве допанта на протонный транспорт были проведены исследования диэлектрических параметров и протонной проводимости в широкой области температур, частот и влажности окружающей среды.

5.2.1. Исследования диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и протонной проводимости мембран МФ-4СК в зависимости от влажности и температуры

Полученные мембраны представляют собой прозрачные пленки. Исследования проводили при низких температурах, так как в области температур выше 290 – 298 К происходит изменение состава (количества молекул воды на функциональную группировку SO_3H).

На низких частотах наблюдается область линейного уменьшения значений ϵ' при увеличении частоты, в данной области доминируют эффекты, связанные с перемещением протонов на большие расстояния. Дальнейшее увеличение частоты приводит к резкому падению значений ϵ' с последующим выходом на плато. Такое изменение связано с «выключением» одного или нескольких типов поляризации. Область плато наблюдается не для всех температур, что связано, по всей видимости, с увеличением подвижности группировок, отвечающих за процесс поляризации. Похожие зависимости наблюдали в [145] и связывали их с процессами накопления ионов вблизи блокирующих электродов и возникновением поляризации пространственного заряда.

При низких частотах электрического поля значения действительной части диэлектрической проницаемости для мембраны МФ-4СК увеличиваются, более, чем на порядок (рис. 5.9.), при изменении температуры от 220 К до 290 К.

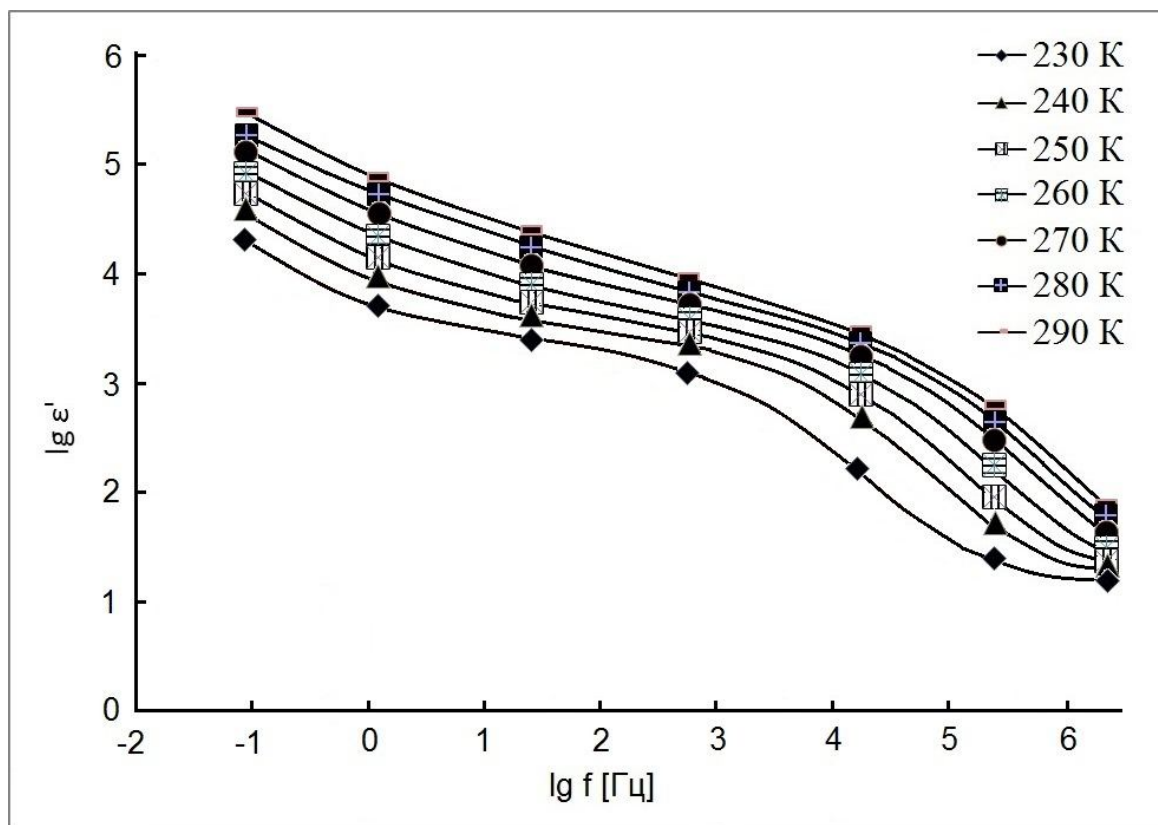


Рис. 5.9. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости мембраны МФ-4СК от частоты электрического поля при различных температурах.

Правильность предположения об увеличении подвижности протонсодержащих группировок доказывается смещением максимумов в область более высоких частот на зависимости тангенса угла диэлектрических потерь МФ-4СК от частоты электрического поля (рис. 5.10.). Увеличение температуры приводит к повышению рассеяния энергии, связанной с перемещением протона, что выражается в увеличении $\text{tg}\delta$ (рис. 5.10.).

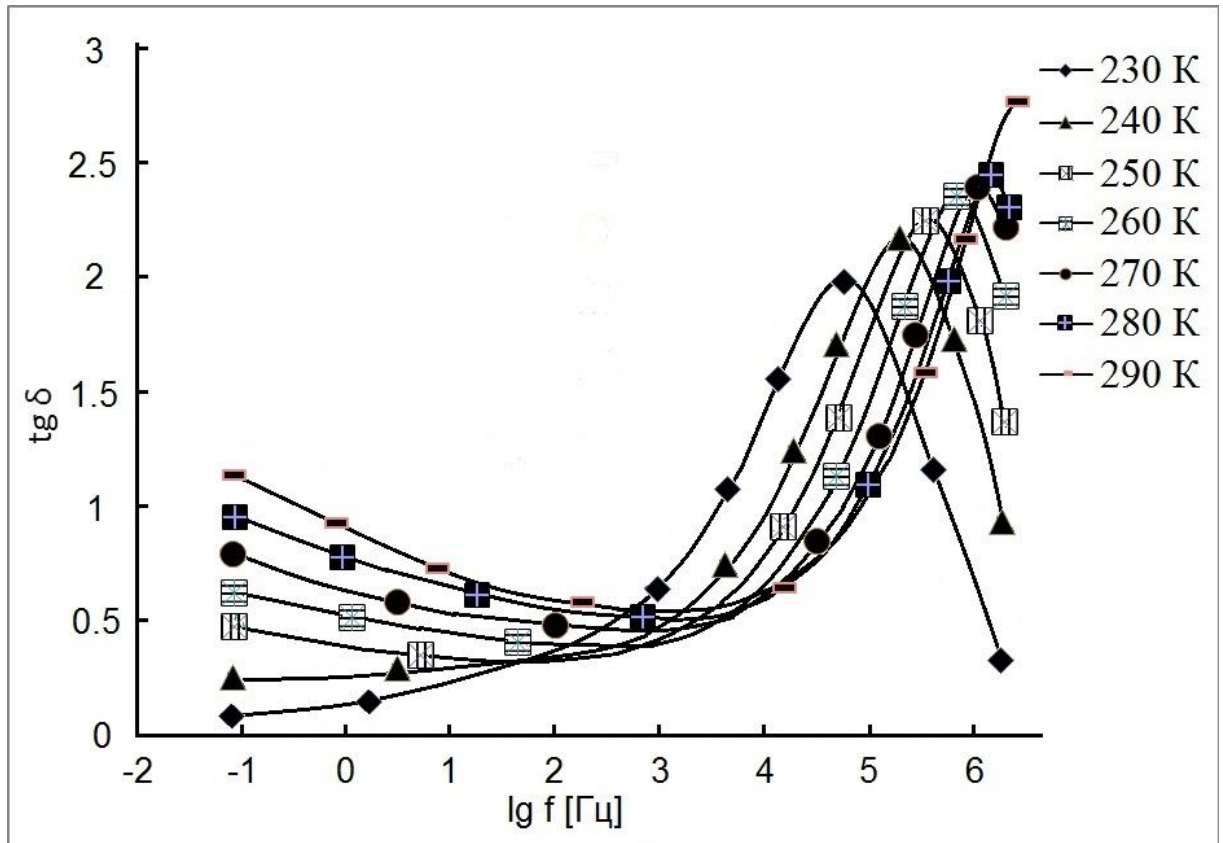


Рис. 5.10. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь мембраны МФ-4СК от частоты электрического поля при различных температурах.

Известно, что протонная проводимость существенным образом зависит от влажности. Проведенные исследования показали, что увеличение влажности от 10% до 95% приводит к увеличению действительной части диэлектрической проницаемости более, чем на порядок. Наблюдается смещение максимумов в область более высоких частот (рис. 5.11.).

Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в данном случае мало информативна, так как имеет максимум только при низкой влажности (10%). На зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости МФ-4СК от частоты наблюдаются максимумы, свидетельствующие о релаксационном процессе (рис. 5.12.).

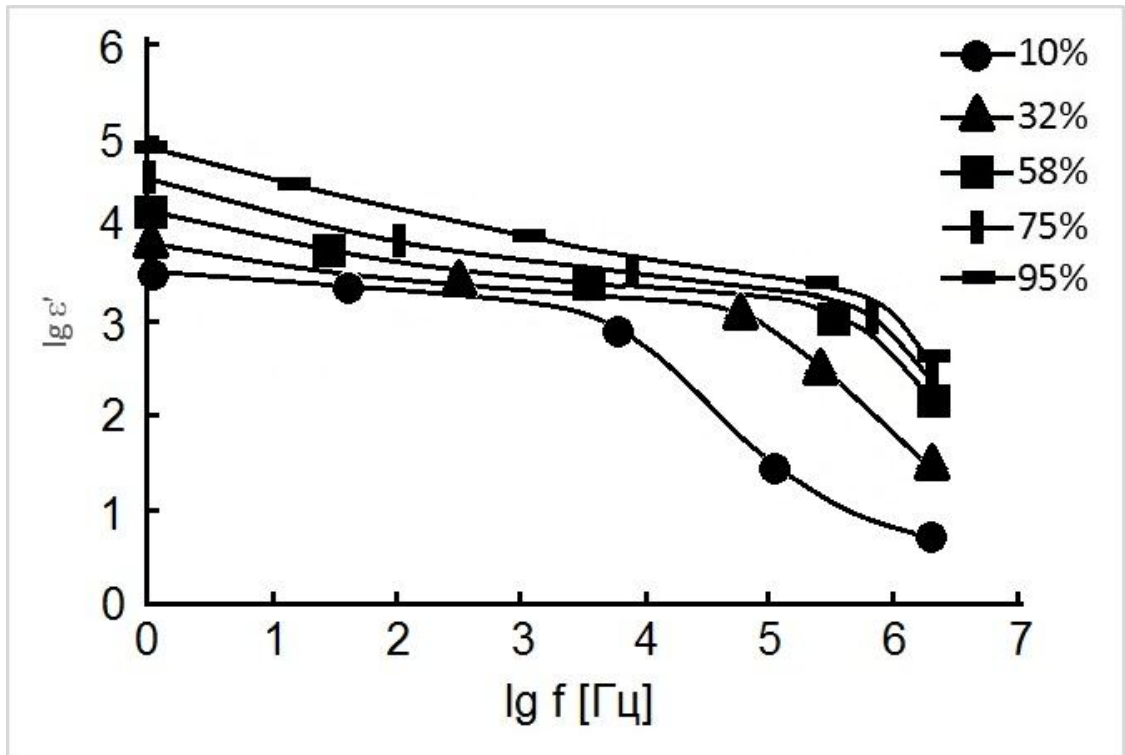


Рис. 5.11. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости мембраны МФ-4СК от частоты при различной влажности.

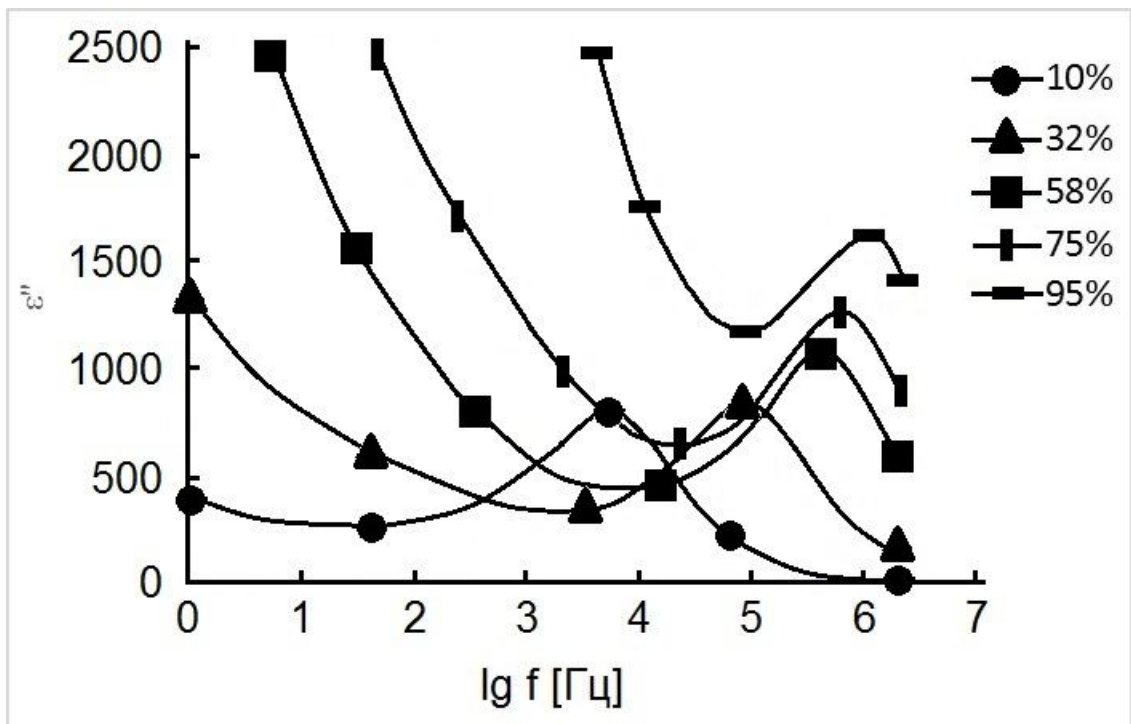


Рис. 5.12. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости мембраны МФ-4СК от частоты при различной влажности.

Увеличение относительной влажности приводит к смещению максимумов ε'' в область более высоких частот, что указывает на увеличение подвижности протонсодержащих группировок. Следует обратить внимание на большие значения ε'' в области низких частот (рис. 5.12.), что указывает на наличие сквозной проводимости. Доля сквозной составляющей проводимости увеличивается при повышении относительной влажности, что проявляется в виде увеличения значений ε'' при уменьшении частоты электрического поля.

Предварительная выдержка мембраны МФ-4СК при 95 % относительной влажности приводит к увеличению значений ε' на низких частотах более, чем на 1 порядок (Рис. 5.13.). По наблюдаемым эффектам температурный интервал можно разделить на два участка. На первом участке в интервале температур от 220 до 250 К наблюдаются две ступени, соответствующие процессам поляризации, связанной с различными размерами поляризующихся объектов. При температурах выше 250 К наблюдается монотонное уменьшение ε' при увеличении частоты, и в области выше 1 МГц происходит резкое уменьшение ε' (рис. 5.13.). По всей видимости, при температуре 250 К происходит фазовый переход. Авторы [146] наблюдали аналогичные эффекты для мембран Nafion, однако фазовый переход фиксировали при температуре 258 К, которую назвали «критической температурой». Ступени, наблюдаемые при увеличении температуры до критической, смещаются в область более высоких частот (рис. 5.13.).

Смещение ступени указывает на то, что процесс поляризации становится более высокочастотным, а это связано с увеличением подвижности протонов. Согласно [1-3,22,106,112-120], при повышении влажности мембраны МФ-4СК происходит увеличение размеров пор и каналов, что способствует уменьшению стерических затруднений для транспорта протонов.

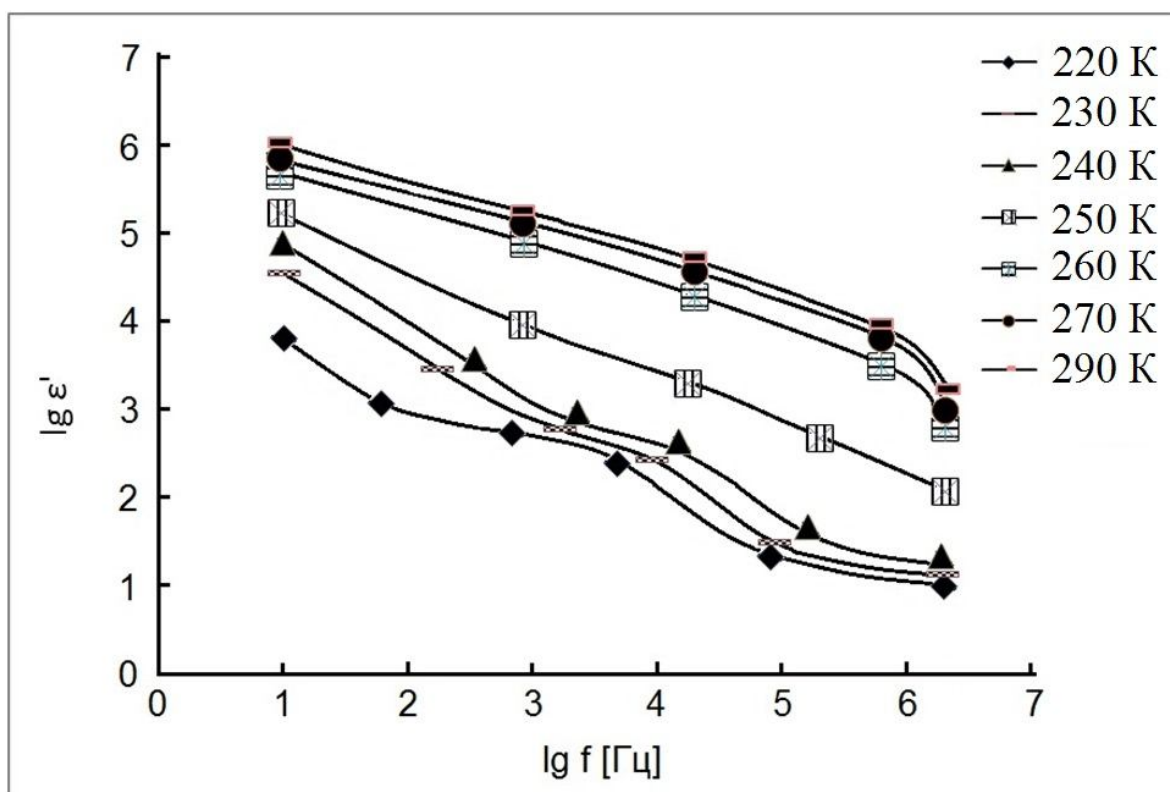


Рис. 5.13. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости мембраны МФ-4СК, выдержанной при 95% влажности, от частоты электрического поля при различных температурах.

Действительно, увеличение подвижности протонов подтверждает зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты (рис. 5.14.), где максимумы потерь смещаются в область более высоких частот и при температурах выше 260 К не фиксируются (рис. 5.14.). Наличие двух максимумов при температурах ниже критической указывает на два релаксационных процесса, авторы [146] назвали их высокочастотным и низкочастотным. Высокочастотный процесс связан с транспортом протона в водных кластерах в порах мембраны, а низкочастотный – с межкластерными перемещениями протона [146]. Следовательно, при температурах ниже критической лимитирующей стадией переноса протона является перенос протона между порами по соединяющим каналам. Подъем температуры выше критической приводит к переходу льда в воду и увеличению степени гидратации функциональных группировок SO_3H .

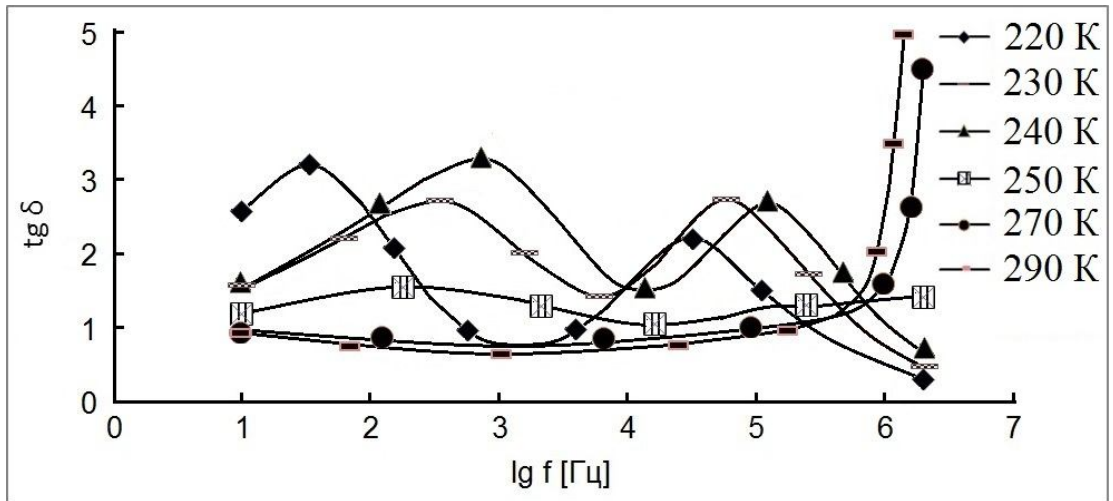


Рис. 5.14. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь мембраны МФ-4СК, выдержанной при 95% влажности, от частоты электрического поля при различных температурах.

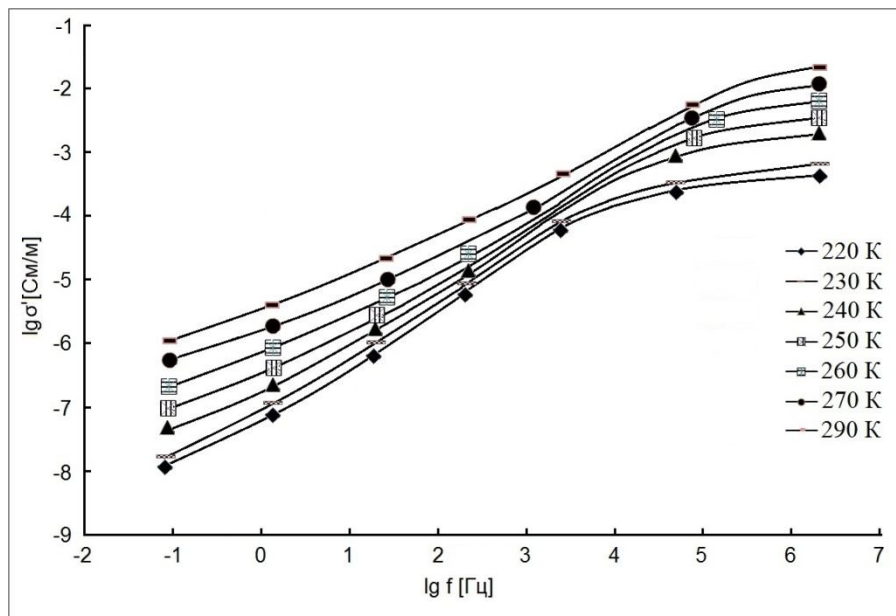


Рис. 5.15. Зависимость удельной проводимости мембраны МФ-4СК от частоты электрического поля при различных температурах.

Образование пространственного заряда подтверждается появлением на зависимости удельной проводимости от частоты электрического поля низкочастотной области, связанной с поляризацией электродов (рис. 5.15.), и высокочастотной, обусловленной непосредственно протонной проводимостью мембраны и представленной в виде частотно-независимого плато.

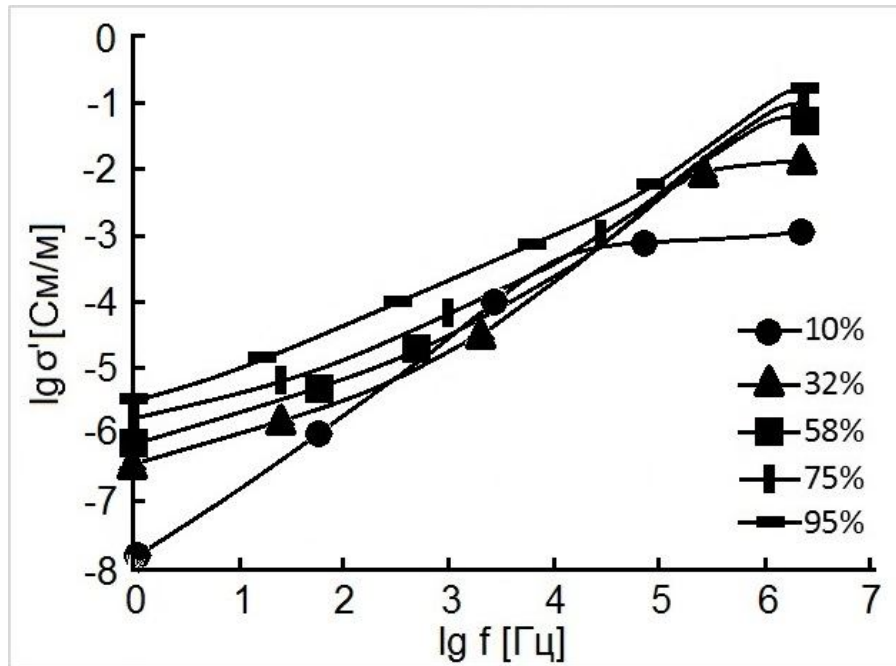


Рис. 5.16. Зависимость удельной проводимости мембраны МФ-4СК от частоты при различной влажности.

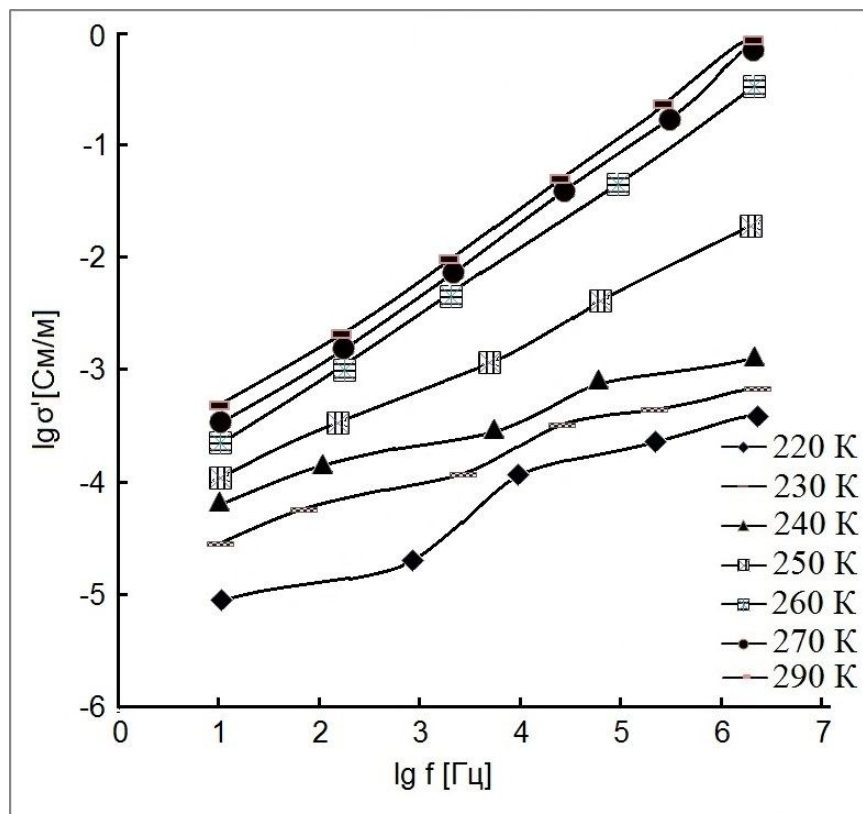


Рис. 5.17. Зависимость удельной проводимости мембраны МФ-4СК, выдержанной при 95% влажности, от частоты электрического поля при различных температурах.

Увеличение подвижности и концентрации протонов не может не повлиять на величину проводимости. Так, на зависимости удельной проводимости МФ-4СК от относительной влажности наблюдается увеличение протонной проводимости практически на 2 порядка при повышении влажности от 10 до 95% (рис. 5.16.).

Наблюдаемые эффекты присутствуют на зависимости удельной проводимости мембран МФ-4СК от частоты (рис. 5.17.), где до критической температуры можно выделить два плато (рис. 5.17.), соответствующие протонной проводимости низкочастотного и высокочастотного процессов. Видно, что высокочастотный процесс имеет проводимость в 5 – 10 раз выше, чем низкочастотный. Авторы [8] исследовали подвижность протонов методами импедансной спектроскопии и ЯМР и выяснили, что подвижность протонов по данным ЯМР выше по сравнению с таковой, полученной методом импедансной спектроскопии. Из вышесказанного было сделано заключение, что подвижность протона в кластерах, образованных в порах мембраны, в несколько раз выше, чем подвижность в каналах, соединяющих поры. Фазовый переход, по всей видимости, помимо увеличения размеров каналов приводит к смене механизма проводимости. В [146] авторы указывают на смену дрейфующего механизма на диффузионный.

5.2.2. Диэлектрическая проницаемость и протонная проводимость композитных мембран на основе МФ-4СК и полисурьмяной кислоты, полученных методом полива

Введение ПСК в мембраны МФ-4СК приводит к изменению их цвета, который меняется от прозрачного до белого при изменении количества ПСК. Эластичность мембран сохраняется при концентрации ПСК до 3 %. В качестве объекта для исследования была выбрана мембрана, содержащая 3 % ПСК. Введение ПСК в мембраны МФ-4СК приводит к изменению диэлектрических свойств композитной мембраны, что проявляется в изменении вида кривой зависимости действительной части диэлектрической

проницаемости от частоты (рис. 5.18.). В области низких частот наблюдается образование второй ступени, что связано, по всей видимости, с изменением процессов, происходящих в области контакта мембраны с электродом.

Общая поляризуемость композитной мембраны практически не изменяется во всем исследуемом диапазоне частот. Максимумы на зависимости $\text{tg}\delta$ от частоты располагаются практически на аналогичных частотах той же зависимости для мембраны МФ-4СК, величина $\text{tg}\delta$ также находится в интервале от 2 до 2,5 (рис. 5.19.).

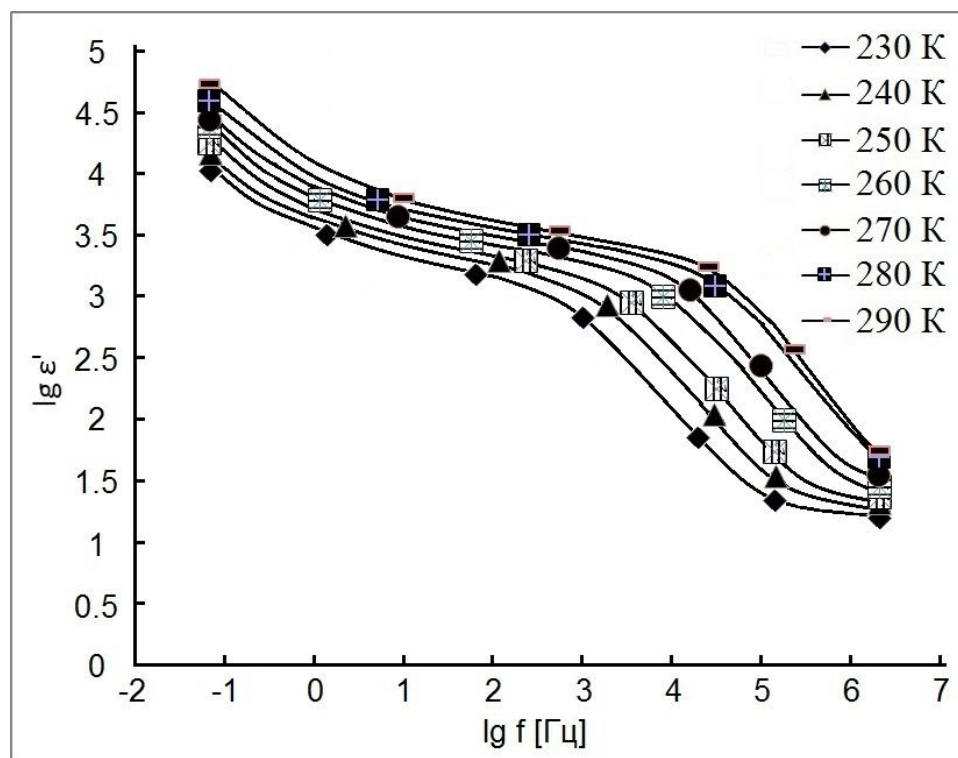


Рис. 5.18. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости композитной мембраны МФ-4СК + 3%ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

На зависимости удельной проводимости композитной мембраны МФ-4СК + 3%ПСК от частоты наблюдаются аналогичные области, связанные с эффектами на электродах и протонной проводимостью (рис. 5.20.). Величина протонной проводимости во всем интервале температур практически не отличается от протонной проводимости мембраны МФ-4СК. Однако в

области низких частот 0,1 – 1 Гц наблюдается меньший разброс значений σ по сравнению с аналогичным диапазоном для мембраны МФ-4СК.

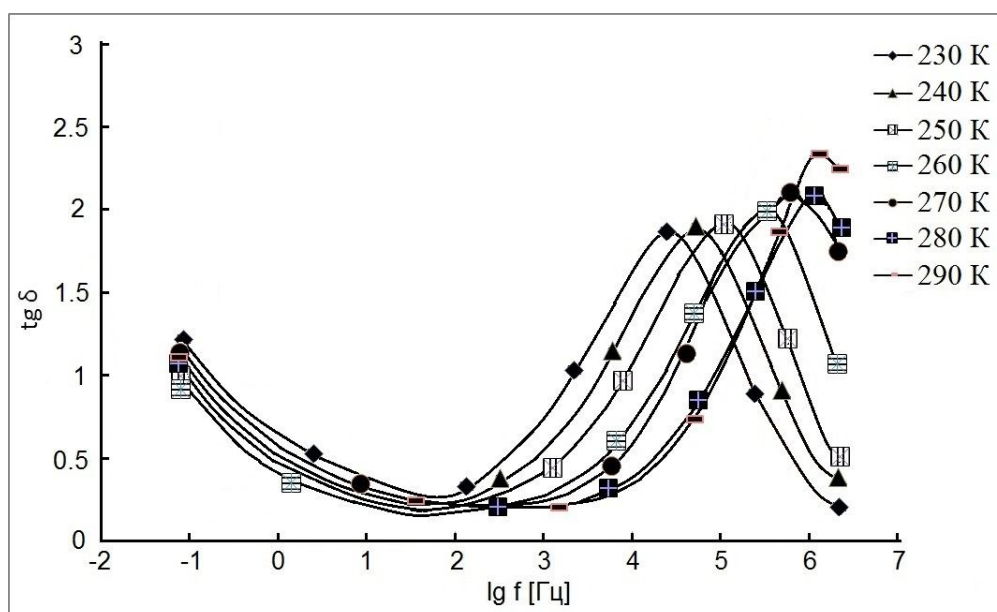


Рис. 5.19. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь композитной мембраны МФ-4СК + 3%ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

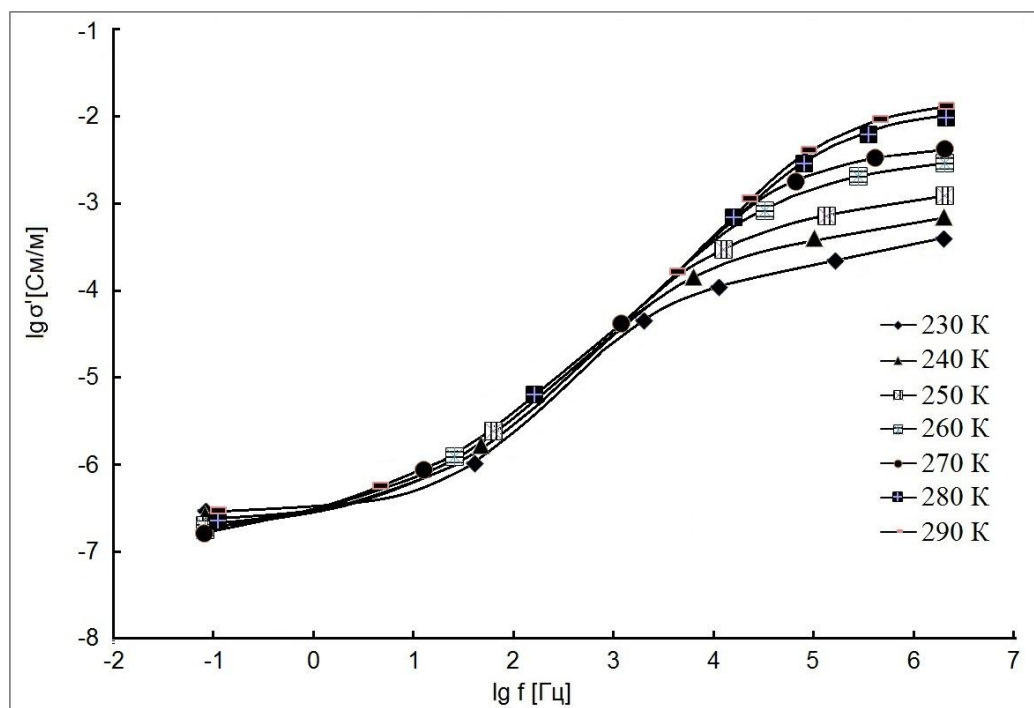


Рис. 5.20. Зависимость удельной проводимости композитной мембраны МФ-4СК + 3%ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

5.2.3. Диэлектрическая проницаемость и протонная проводимость композитных мембран на основе МФ-4СК и полисурьмяной кислоты, полученных методом *in situ*

Исследование влияния относительной влажности на диэлектрические характеристики мембран МФ-4СК+ПСК показало, что на низких частотах величина ϵ' имеет большие значения и монотонно уменьшается при увеличении частоты (рис. 5.21.). При влажности 10% и частотах более 10 КГц происходит резкое уменьшение значений ϵ' (область ступени), которые смещается в область более высоких частот при увеличении влажности, что указывает на возникновение ионно-миграционного типа поляризации при больших частотах.

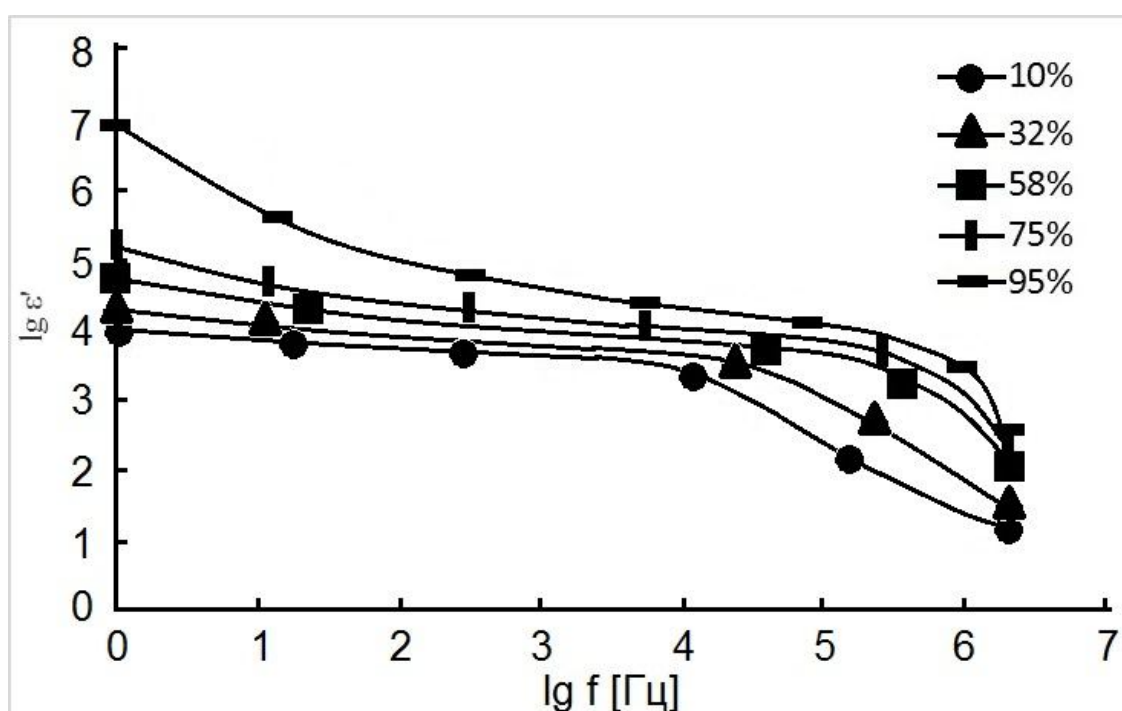


Рис. 5.21. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости композитной мембраны МФ-4СК+ПСК от частоты при различной относительной влажности (измерения проведены при 298 К).

Смещение поляризационного процесса в область более высоких частот указывает на увеличение подвижности. Это подтверждается зависимостью ϵ''

от частоты (рис. 5.22.). Высокие значения ε'' указывают на большое рассеяние энергии, связанное с транспортом протонов. Увеличение ε'' на низких частотах свидетельствует о наличии сквозной составляющей проводимости, которая увеличивается при увеличении относительной влажности (рис. 5.22.).

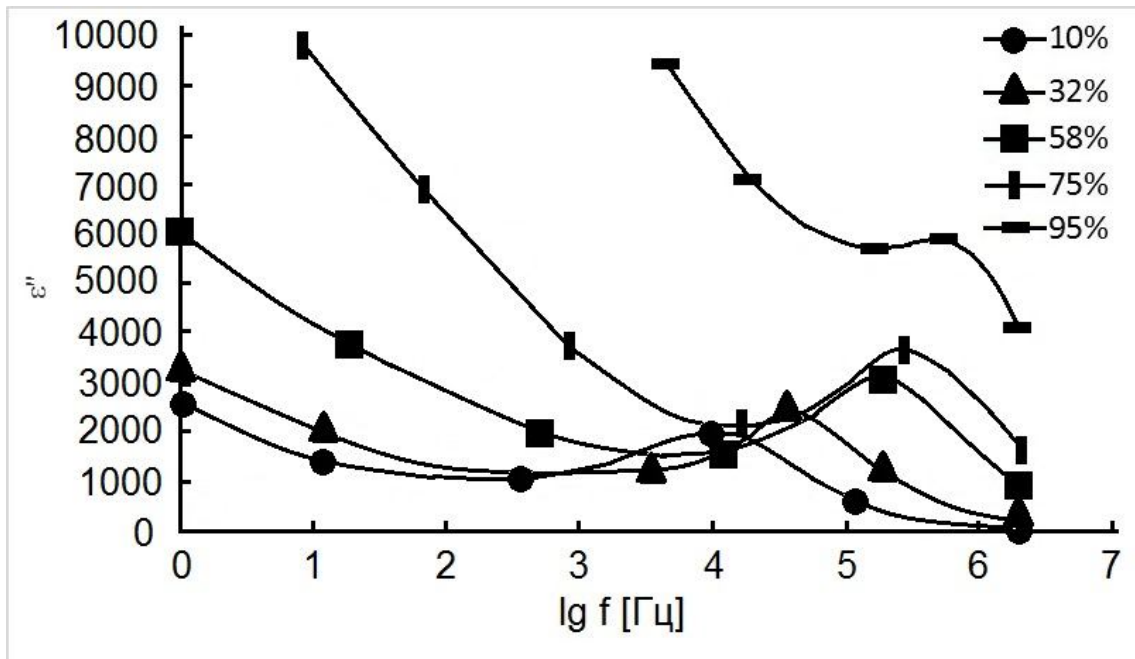


Рис. 5.22. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости композитной мембраны МФ-4СК+ПСК от частоты при различной относительной влажности при 298 К.

На реализацию одного релаксационного процесса в композитной мембране указывает наличие одного максимума на зависимости тангенса угла диэлектрических потерь МФ-4СК+ПСК от частоты (рис. 5.24.). Следует обратить внимание, что максимумы смещаются в область более высоких частот при увеличении температуры равномерно в отличие от аналогичной зависимости для исходной мембраны МФ-4СК, на которой наблюдается резкое смещение максимумов в область частот более 1 МГц при температурах более 250 К. Из этого следует, что фазовый переход,

наблюдаемый в МФ-4СК, в композитных мембранах МФ-4СК+ПСК отсутствует.

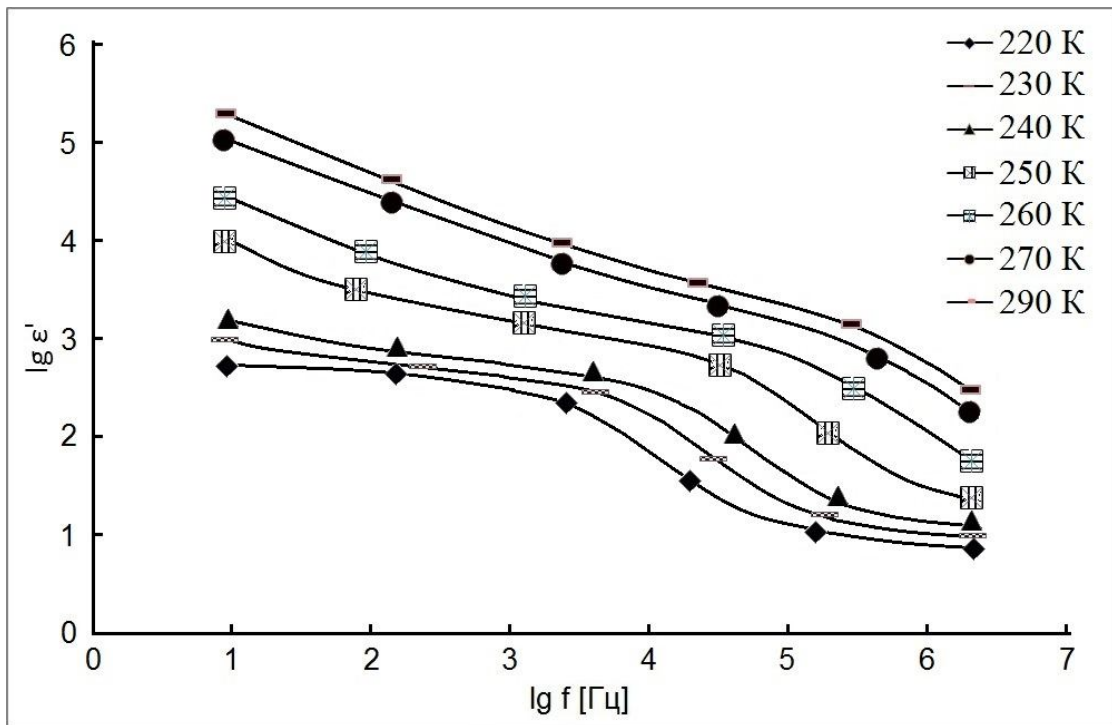


Рис. 5.23. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости композитной мембраны МФ-4СК+ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

Все вышесказанное однозначно указывает на увеличение протонной проводимости при увеличении влажности. Так, на зависимости удельной проводимости композитной мембраны МФ-4СК+ПСК от частоты наблюдаются две области (рис. 5.25.).

Согласно литературным данным [8,112-120], введение неорганических допантов приводит к существенному приросту величины протонной проводимости при низкой влажности. При более высоких значениях влажности (30% и более) прирост проводимости незначительный.

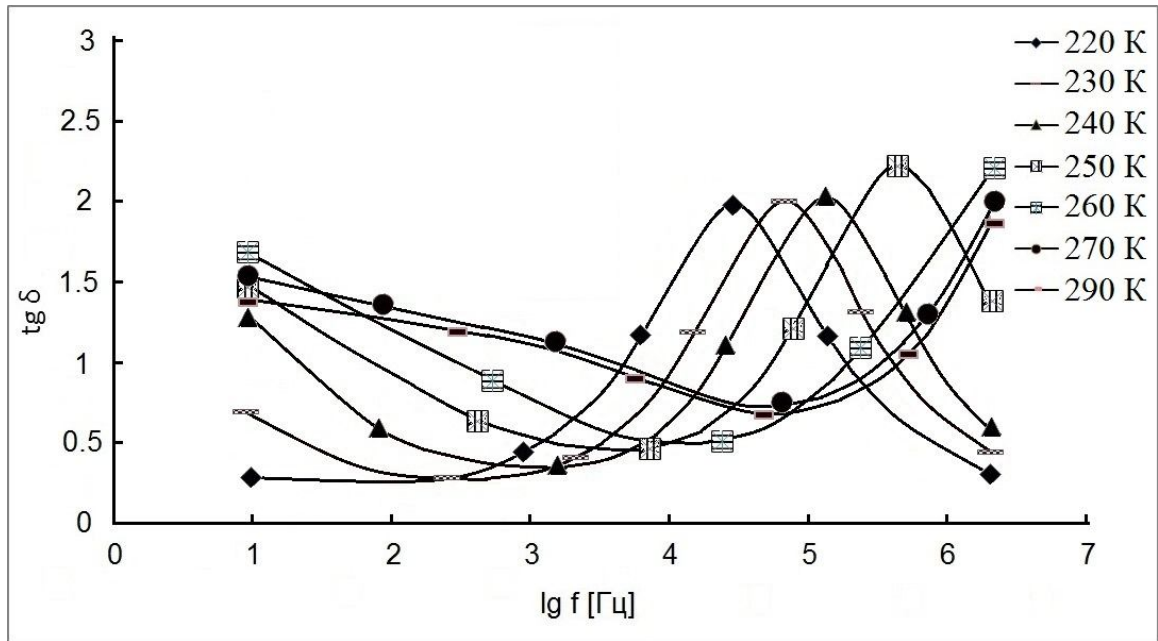


Рис. 5.24. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь композитной мембраны МФ-4СК+ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

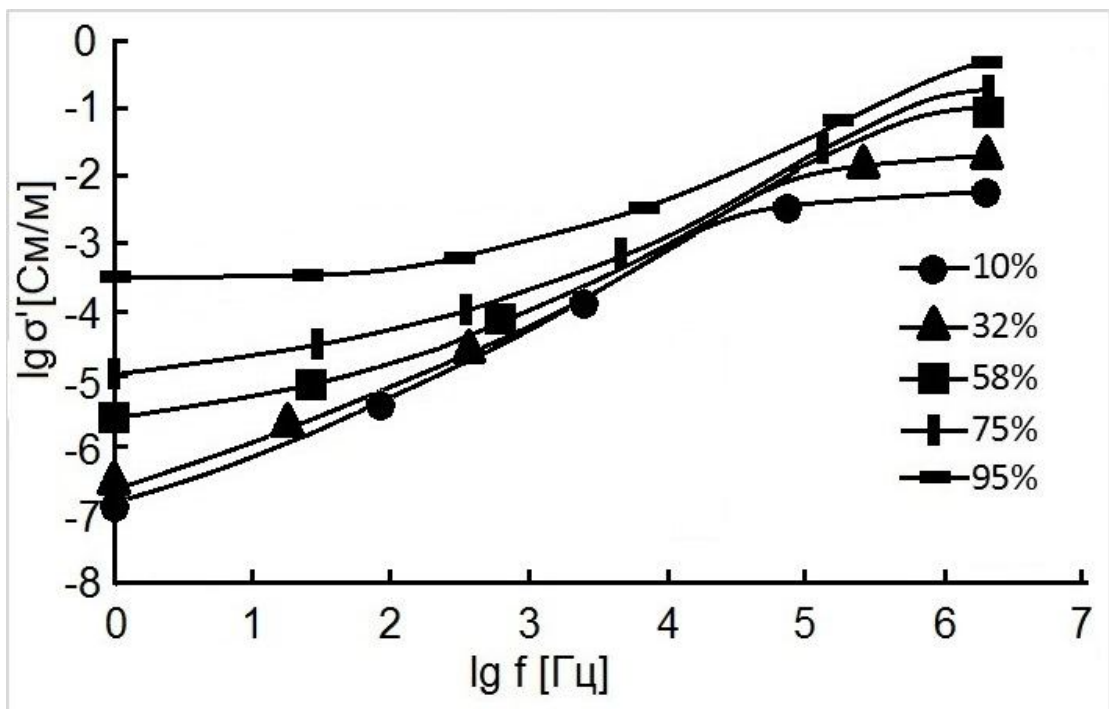


Рис. 5.25. Зависимость удельной проводимости композитной мембраны МФ-4СК+ПСК от частоты при различной относительной влажности при 298 К.

Сравнение полученной композитной мембраны МФ-4СК+ПСК с исходной мембраной МФ-4СК показало, что при низкой относительной влажности наблюдается прирост проводимости практически на порядок (рис. 5.26.). Значение протонной проводимости мембраны МФ-4СК+ПСК равно $2,1 \cdot 10^{-4}$ См/см. Согласно [117,120], допирование мембраны МФ-4СК диоксидом кремния приводит к росту проводимости. Наибольший эффект наблюдается при влажности 10%: для МФ-4СК $\sigma = 3,9 \cdot 10^{-6}$ См/см и для МФ-4СК+SiO₂ $\sigma = 8,9 \cdot 10^{-6}$ См/см. Авторы [117,122] проводили допирование мембран МФ-4СК и Nafion фосфорно-вольфрамовой кислотой и ее кислыми солями и, соответственно, получили следующие значения протонной проводимости при 10% влажности и температуре 298 К: для МФ-4СК+SiO₂ + H₃PW₁₂O₄₀ $\sigma = 2,0 \cdot 10^{-3}$, а для МФ-4СК+SiO₂ + Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ $\sigma = 1,0 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, показано, что введение ПСК в мембрану МФ-4СК приводит к увеличению протонной проводимости, а величина проводимости оказывается выше проводимости мембран МФ-4СК и МФ-4СК + SiO₂, что связано, по всей видимости, с наличием объемных протонов в ПСК.

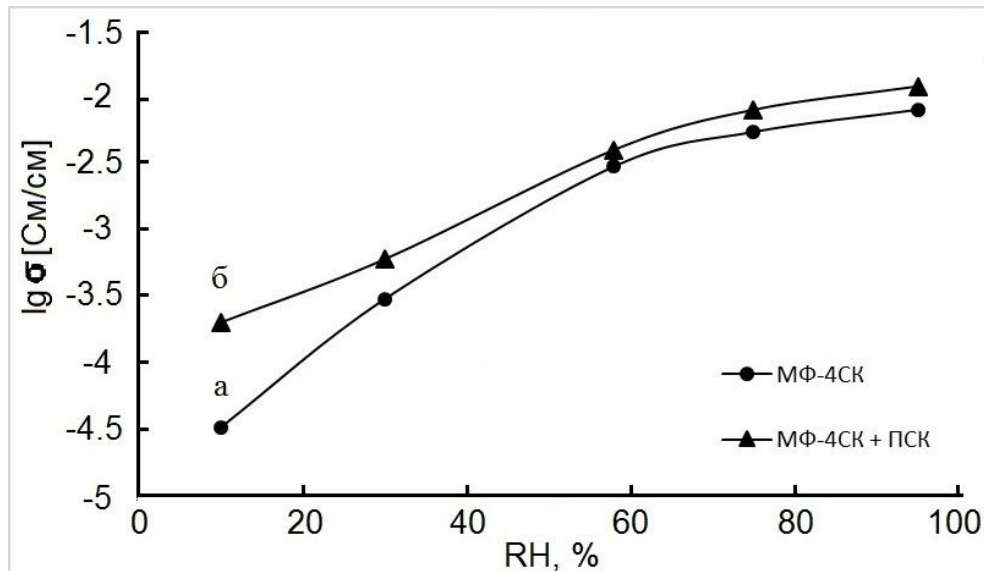


Рис. 5.26. Зависимость логарифма удельной проводимости мембран МФ-4СК (а) и МФ-4СК+ПСК (б) от относительной влажности воздуха при температуре 298 К.

Существенные изменения, наблюдаемые при введении ПСК в мембрану МФ-4СК, должны приводить к изменениям в набухшей мембране при низких температурах. Действительно, охлаждение композитной мембраны МФ-4СК+ПСК приводит к исчезновению низкочастотной ступени на зависимости действительной части диэлектрической проницаемости МФ-4СК+ПСК от частоты (Рис. 5.23.). Это может быть связано с поляризацией мембраны, которая возникает в результате свободного транспорта протонов по порам и каналам [8]. В нашем случае лимитирующей стадией переноса протонов является процесс их перескока между ближайшими позициями в порах, чего не происходит в мембране МФ-4СК.

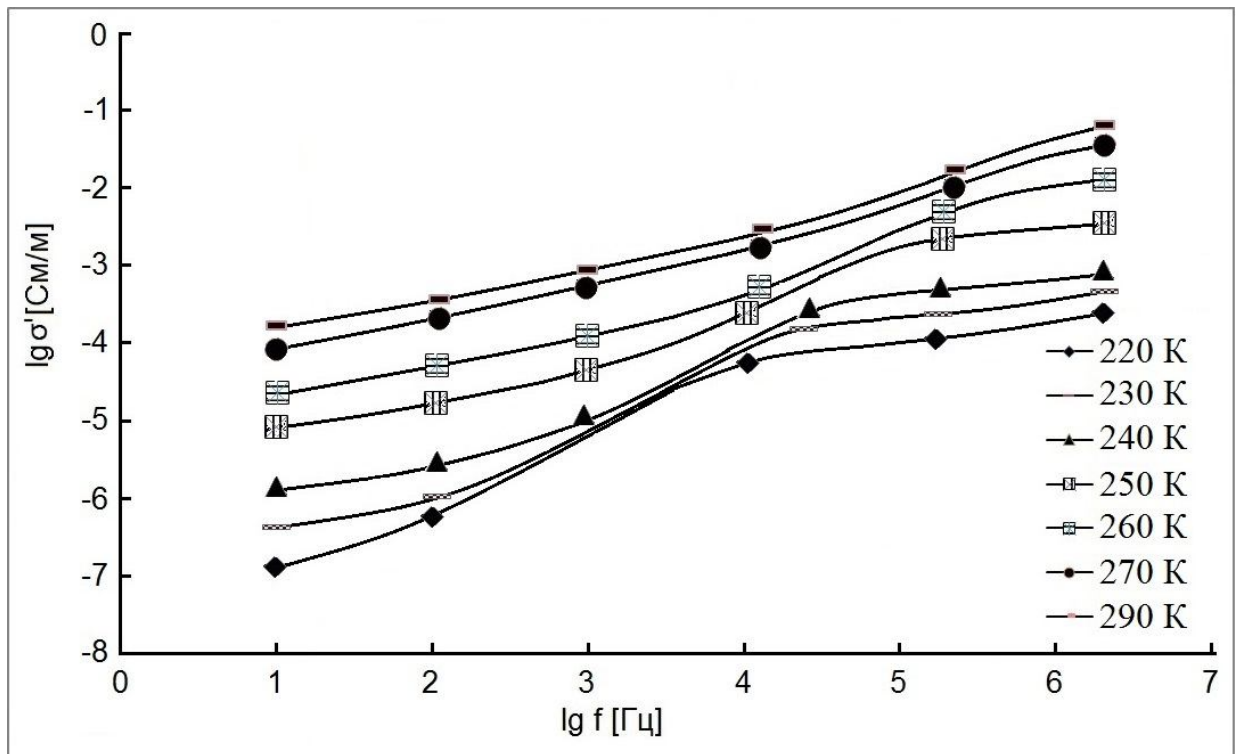


Рис. 5.27. Зависимость удельной проводимости композитной мембраны МФ-4СК+ПСК от частоты электрического поля при различных температурах.

Введение ПСК в мембрану МФ-4СК приводит к изменениям протонной проводимости композита. Так, на зависимости удельной проводимости МФ-4СК+ПСК от частоты (рис. 5.27.) наблюдается отсутствие низкочастотного плато, связанного с протонной проводимостью мембраны МФ-4СК.

Проводимость определяется высокочастотным плато, наблюдаемым в аналогичной области частот, что и для МФ-4СК. Наблюдается монотонное увеличение значений проводимости в области плато и его смещение в область более высоких частот при росте температуры. По достижении температуры 270 К плато не наблюдается в связи с ограниченностью частотного диапазона значением 2 МГц.

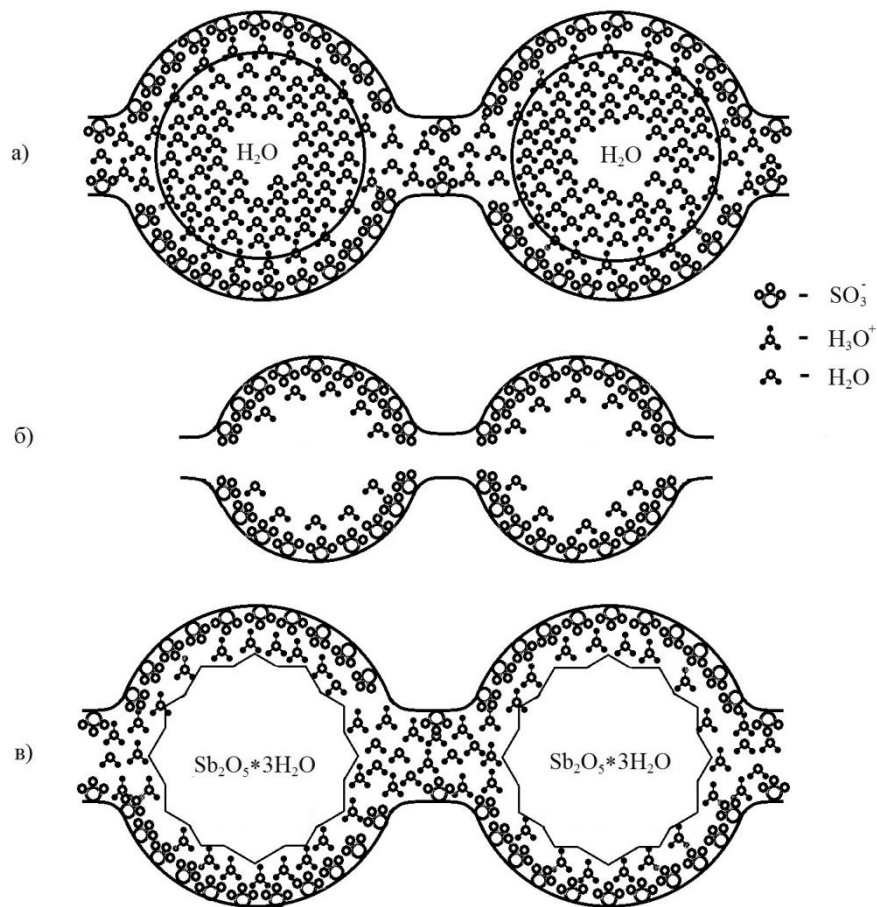


Рис. 5.28. Модель заполнения пор в мембранах МФ-4СК молекулами воды (а) и наночастицами ПСК (б).

Полученные результаты позволили сделать заключение, что введение ПСК в мембраны МФ-4СК приводит к увеличению влагосодержания мембраны и протонной проводимости. В композитных мембранах МФ-4СК+ПСК на низких температурах отсутствует фазовый переход лед-вода,

что связано с вытеснением жидкоподобной воды (не участвующей в протонном транспорте) [7,8,115,116] из пор и заполнением этого пространства твердыми частицами ПСК, согласно рис. 5.28.

Таким образом, показано, что модификация мембран МФ-4СК наночастицами ПСК приводит к росту протонной проводимости во всем диапазоне значений влажности. Наиболее сильно эффект от модифицирования проявляется в области низкой влажности, что может быть связано с повышением ионного транспорта в каналах, соединяющих поры. В соответствии с моделью Гирке в объеме мембраны на стадии формирования самоорганизуется система наноразмерных пор и соединяющих их каналов (рис. 5.28.).

Поры, выступающие в роли нанореакторов при формировании частиц ПСК, увеличиваются в размере, что приводит к увеличению общей доли пор и каналов и, как следствие, ведет к росту протонной проводимости. Помимо увеличения доли пор и каналов, введение ПСК в мембрану ведет к увеличению концентрации подвижных протонов и, как следствие, - к росту проводимости. Данное предположение подтверждается исследованиями протонной проводимости мембран МФ-4СК и МФ-4СК+ПСК при различных температурах в контакте с дистиллированной водой. Они показали уменьшение энергии активации на 4 кДж/моль при введении в мембрану наночастиц ПСК по сравнению с энергией активации исходной МФ-4СК (16,8 кДж/моль).

Заключение и выводы

Таким образом, в работе изучены закономерности переноса протонов в композиционных материалах на основе ПСК - ПВС и ПСК-МФ-4СК; термолиз и протонная структура ПСК и композиционных мембран; установлена взаимосвязь диэлектрических характеристик и протонной проводимости композиционных мембран от степени допирования частицами ПСК, температуры и относительной влажности воздуха. Разработаны и усовершенствованы способы получения композиционных мембран на основе ПВС – ПСК и МФ-4СК – ПСК. Установлены механизмы транспорта протонов в полученных мембранах.

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 Р₁-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 ($x = 0$) до 37 кДж/моль ($x = 20$), 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 литературы

1. Сафронова Е.Ю. Перспективы практического использования гибридных мембран / Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т. 6. – № 1. – С. 3 – 16.
2. Alberti G. Basic Aspects in Proton-Conducting Membranes for Fuel Cells / G. Alberti, M. Casciola // Comprehensive Membrane Science and Engineering. – 2010. – V.2. – P. 431 – 465.
3. Стенина И.А. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты / И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 241 – 251.
4. Jones D. J. Membrane materials and technology for low temperature fuel cells / D. J. Jones // Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology. – 2012. – V.1. – P. 27 – 55.
5. Wu L. Polymeric Membranes / L.Wu, H.Wang, T.-W.Xu, Z.-L.Xu // Membrane-Based Separations in Metallurgy. Principles and Applications. – 2017. – P. 297 – 334.
6. Jiang L.Y. Radioactive Metals / L.Y.Jiang // Membrane-Based Separations in Metallurgy. Principles and Applications. – 2017. – P. 227 – 248.
7. Ярославцев А.Б. Перфторированные ионообменные мембраны / А.Б. Ярославцев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2013. – Т. 55. – № 11. – С. 1367 – 1392.
8. Ярославцев А.Б. Ионная проводимость гибридных мембран / А.Б. Ярославцев, Ю.А. Караваева, Е.Ю. Сафронова // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1. – № 1. – С. 3 – 10.
9. Ahmad H. A novel hybrid Nafion-PBI-ZP membrane for direct methanol fuel cells / H. Ahmad, S.K. Kamarudina, U.A. Hasran, W.R.W. Daud // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – I. 22. – P. 14668 – 14677.
10. Animitsa I.E. High-temperature proton conductors with structure-disordered oxygen sublattice / I.E. Animitsa // Russian Journal of Electrochemistry. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 668-676.
11. Халиуллин Ш.М. Высокотемпературная проводимость керамики состава $Y_2(WO_4)_3$ и особенности структуры / Ш.М. Халиуллин, А.Ш. Халиуллина, А.Я. Нейман А.Я. // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 2. – С. 70 – 77.
12. Peighambardoust S.J. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications / S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamira, M.Amjadi //

- International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – I. 17. – P. 9349 – 9384.
13. Сафронова Е.Ю. Протонная проводимость кислых солей гетерополикислот состава $M_xH_{3-x}PX_{12}O_{40}$, $M_xH_{4-x}SiX_{12}O_{40}$ (M – Rb, Cs, X – W, Mo) / Е.Ю. Сафронова, А.К. Осипов, А.Е. Баранчиков, А.Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1249 – 1254.
 14. Lavrova G.V. Nanocomposite proton conductors containing mesoporous oxides as the promising fuel cell membranes / G.V. Lavrova, V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov, I.V. Ponomarenko, S.D. Kirik // Russian Journal of Electrochemistry. – 2014. – Т. 50. – № 7. – С. 603-612.
 15. Белинская Ф.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V) / Ф.А. Белинская, Э.А. Милицина // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. – Вып. 10. – С. 1904 – 1936.
 16. Пальгуйев С.Ф. Полимерные мембраны, полисурьмяные кислоты, твердые электролиты с протонной проводимостью (обзор) / С.Ф. Пальгуйев // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 1. – С. 3 – 11.
 17. Бурмистров В.А. Состояние протонов в гидрате пятиоксида сурьмы / В.А. Бурмистров, Д.Г. Клещев, В.Н. Конев, Р.Н. Плетнев // ДАН СССР. – 1981. – Т. 261. – № 2. – С. 366 - 368.
 18. Полевой Б.Г. Протонная проводимость гидрата пентаоксида сурьмы / Б.Г. Полевой, В.А. Бурмистров, Е.И. Бурмакин // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1991. – Т. 27. – № 12. – С. 2584-2586.
 19. Жутаева Г.В. Гидрофильный протонпроводящий электролит на основе поливинилового спирта / Г.В. Жутаева, М.Р. Тарасевич, Е.В. Макарова, В.С. Пшежецкий // Электрохимия. – 1993, – Т. 29, – № 9, – С. 1152 - 1155.
 20. Богданов В.В. Превращение сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащих антипиренов в полиолефинах и их огнегасящая эффективность. / В.В. Богданов // Высокомолек. соед. – 2001. – Т. 43. – № 4. – С. 746-750.
 21. Amarilla J.M. Antimonic acid and sulfonated polystyrene proton-conducting polymeric / 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.
 22. Tiwari S.K. Thermolytic degradation behavior of inorganic ion-exchanger incorporated Nafion – 117 / S.K. Tiwari, S.K. Nema, Y.K. Agarwal // Thermochemica Acta. – 1998. – V. 317. – P. 175 – 182.

23. Kuz'min A.V. Phase transitions, thermal desorption of gases, and electroconduction in BaCeO_3 , a base for high-temperature protonic conductors / A.V. Kuz'min, V.P. Gorelov, E.G. Vaganov, I.V. Korzun, V.A. Kazantsev, T.I. Aksenova, I.V. Khromushin // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2005. – Т. 41. – № 5. – С. 544-549.
24. Ярославцев А.Б. Протонная подвижность в гидратах неорганических кислот и кислых солей / А.Б. Ярославцев, В.Ю. Котов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2002. – № 4. – С. 515 – 528.
25. Rao P. V. R. Preparation and characterisation of phosphate and arsenate apatites of barium and their solid solution / P. V. R. Rao, B. Dey, S. K. Gupta, T. S. B. Narasaraju // *Proc. Indian Acad. Sci.* – 1986. – V. 96. – P. 9 - 12.
26. Ryskin Ya.I. Nature of the acid centers in decationized erionite / Ya. I. Ryskin, S.P. Zhdanov, N.A. Mitropol'skii, I.V. Gessen, G.P. Stavitskaya, and M.A. Shubaeva // *Teoreticheskaya I Eksperimental'naya khimiya*. – 1967. – V. 3. – № 3. – P. 324 - 330.
27. Harmelin M. Evaluation par analyse thermique differentielle des chaleurs de deshydratation de plusieurs aluns de chrome, aluminium et fer / M. Harmelin // *Journal Therm. Analysis*. – 1969. – V. 1. – P. 137 – 150.
28. Bliznakov G. Determination of the structural water of catalyts with potassium vapour: I. Investigation of the thermal dehydration of silica gel / G. Bliznakov, I. Bakardjiev, M. Majdraganova // *Journal of Catalysis*. – 1969. – V. 15. – I. 2. – P. 135 – 139.
29. Макатун В.Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации / В.Н. Макатун, Л.Н. Щегров // *Успехи химии*. – 1972. – Т. 41. – Вып. 11. – С. 1937 – 1959.
30. Brekhunets A.G. A nuclear magnetic resonance study of the state of the interlayer water and lithium exchange cations in montmorillonite / A.G. Brekhunets, V.V. Mank, F.D. Ovcharenko, Z.E. Suyunova, Yu.I. Tarasevich // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 1973. – V. 6. – I. 4. – P. 427–432.
31. Bernal J.D. The Bakerian Lecture, 1962 The structure of liquids / J.D. Bernal // *Proceedings of the royal society, A: mathematical, physical and engineering sciences*. – 1964. – V. 280. – P. 298 – 322.
32. Diem P. Die Eigenschwingungen des metal-hydratkomplexes in $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ / P. Diem, K.H. Hellwege, J. Jager, G. Schaack, F.J. Schedewie // *Phys. kondens. Materie*. – 1968. – V. 7. – P. 52 -75.

33. Janik J. M. Torsional vibrations of H_2O molecules in crystalline $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / J. M. Janik, J. A. Janik, G. Pytasz, T. Wasiutyński // *Physica Status Solidi* (b). – 1971. – V. 44. – I. 2. – P. 497–504.
34. Weiss P.P. Structure cristalline précise du sélénite de magnésium à six molécules d'eau / P.P. Weiss, J.-P. Wendling, D. Grandjean // *Acta Crystallographica*. – 1966. – V. 20. – I. 4. – P. 563–566.
35. Schwarzenbach G. Komplexe IX. Titration von Metallen mit Äthylendiamintetraessig'säure H_4Y . Endpunktsindikation durch pH-Effekte / G. Schwarzenbach, W. Biedermann // *Helvetica Chimica Acta*. – 1948. – V. 31. – I. 2. – P. 459–465.
36. Тараканова Е.Г. Влияние сродства к протону молекул, образующих дисольват протона, на параметры его водородного мостика / Е.Г. Тараканова, О.Ю. Цой, Г.В. Юхневич, И.С. Кислина, В.Д. Майоров, Н.Б. Либрович // *Химическая физика*. – 2008. – Т. 27. – № 9. – С. 32 – 38.
37. Larsson G. Hydrogen bond studies. XXIII. The crystal structure of potassium hydrogen diformate / G. Larsson, I. Nahrngbauer // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1968. – V. 24. – I. 5. – P. 666–672.
38. Zundel G. Energiebänder der tunnelnden Überschuß-Protonen in flüssigen Säuren. Eine IR-spektroskopische Untersuchung der Natur der Gruppierungen H_5O_2^+ / G. Zundel, H. Metzger // *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. – 1968. – V. 58. – I. 5/6. – P. 225–245.
39. Jones P.G. X-Ray structural investigation of gold compounds / P.G. Jones // *Gold Bulletin*. – 1981. – V. 14. – I. 4. – P. 166–166.
40. Olovsson I. Hydrogen-Bond Studies. XXIX. Crystal Structure of Perchloric Acid Dihydrate, $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ / I. Olovsson // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – V. 49. – I. 3. – P. 1063–1067.
41. Белеванцев В.И. О некоторых закономерностях при образовании смешанных комплексов в растворе / В.И. Белеванцев, Б.И. Пещевицкий, А.В. Шуваев // *Известия сибирского отделения АН СССР. Серия химических наук*. – 1980. – № 6. – С. 3 – 8.
42. Lundgren J.-O. Hydrogen-Bond Studies. XXX. The Crystal Structure of Hydrogen Bromide Tetrahydrate, $(\text{H}_7\text{O}_3)^+(\text{H}_9\text{O}_4)^+2\text{Br}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$. / J.-O. Lundgren, I. Olovsson // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – V. 49. – I. 3. – P. 1068–1074.
43. Trolard F. The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of

- water activity, temperature and particle size / F. Trolard, Y. Tardy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – V. 51. – I. 4. – P. 945–957.
44. Клещев Д.Г. Образование Sb_2O_5 при термоллизе гидрата пентаоксида сурьмы в замкнутом объеме / Д.Г. Клещев, А.А. Поляков, А.В. Толчев, В.А. Бурмистров, Г.В. Клещев // *Неорганические материалы*. – 1983. – Т. 19. – № 9. – С. 1505 – 1507.
45. Толчев А.В. Особенности термоллиза частично гидратированной кристаллической полисурьмяной кислоты в замкнутом объеме / А.В. Толчев, В.А. Бурмистров, Д.Г. Клещев, В.И. Лопушан // *Неорганические материалы*. – 2003. – Т. 39. – № 3. – С. 342 – 345.
46. Оленькова И.П. Пирохлорный мотив в структуре окислов сурьмы / И.П. Оленькова, Л.М. Плясова // *Журнал структурной химии*. – 1978. – Т. 19. – № 6. – С. 1040 – 1046.
47. Woessner D.E. An NMR Investigations of Water Molecules / D.E. Woessner // *J. Magn. Res.* – 1980. – V. 39. – I. 2. – P. 297 - 308.
48. Ярославцев А.Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах / А.Б. Ярославцев // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66. – № 7. – С. 641 – 660.
49. Коханенко Е.В. Окислительно-восстановительные и электропроводящие свойства природного алюмосиликата, модифицированного фосфат-ионами / Е.В. Коханенко, В.В. Коханенко, Е.Д. Першина, Н.А. Карпушин, К.А. Каздобин // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, Серия «Биология, химия»*. – 2010. – Т. 23 (62). – № 1. – С. 177-187.
50. Бернал Дж.Д. Роль воды в кристаллических веществах / Дж.Д. Бернал // *Успехи химии*. – 1956. – Т. 25. – Вып. 5. – С. 643 – 661.
51. Белов Н.В. О необычных формах вхождения воды в минералы / Н.В. Белов // М.: АН СССР. – 1962. – 347 с.
52. Маленков Г.Г. Геометрия построек из молекул воды в структурах кристаллогидратов / Г.Г. Маленков // *Журн. структ. химии*. – 1962. – Т. 3. – № 2. – С. 220 - 243.
53. Пицюга В.Г. Природа воды в гидратах окислов молибдена и вольфрама / В.Г. Пицюга, Л.А. Пожарская, М.В. Мохосоев, Э.Д. Сердюкова // *Журн. неорган. химии*. – 1980. – Т. 25. – Вып. 4. – С. 891 - 894.
54. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. / Д.Г. Клещев, А.И. Шейнкман, Р.Н. Плетнев // Свердловск: УрО АН СССР. – 1990. – 248 с.
55. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. / Н.В. Белов // М.: АН СССР. – 1961. – 98 с.
56. Габуда С.П. Исследование реориентации и диффузии молекул воды в цеолитах методом ЯМР / С.П. Габуда, Г.М. Михайлов // В кн.:

- Радиоспектроскопия твердого тела. М., Атомиздат. – 1967. – С.146 - 149.
57. Ярославцев А.Б. Состояние гидратированных форм протона в неорганических кислотах и кислых солях / А.Б. Ярославцев, З.Н. Прозоровская, В.Ф. Чуваев // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35. – Вып. 7. – С. 1645 - 1655.
58. Денисова Т.А. Протонная подвижность в вольфрамовых гетерополикислотах 12 - го ряда / Т.А. Денисова, О.Н. Леонидов, Л.Г. Максимова, Н.А. Журавлев // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46. – № 10. – С. 1710 - 1715.
59. Chowdhry V. New inorganic proton conductors / V. Chowdhry, J.R. Barkley, A. English, E.I. Sleight // Mater. Res. Bull, – 1982. – V. 17. – N. 10. – P. 917 - 983.
60. Новиков Б.Г. Спектры инфракрасного поглощения кристаллического сурьмянокислого катионита / Б.Г. Новиков, Т.Г. Баличева, Ф.А. Белинская, Е.А. Матерова // Вестн. Ленингр. университета, Серия физ.-химия. – 1969. – № 22. – Вып. 4. – С. 110 - 115.
61. Плетнев Р.Н. О химической природе гидратированной пятиокиси ванадия / Р.Н. Плетнев, А.А. Ивакин, В.В. Горшков, А.К. Чирков // ДАН СССР. – 1975. – Т. 224. – № 1. – С. 106 - 108.
62. Чуваев В.Ф. Спектры ПМР иона H_5O_2 тригидрата кислого оксалата иттрия $\text{YH}_5\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / В.Ф. Чуваев, А.Б. Ярославцев, З.Н. Прозоровская, В.И. Спицын // ДАН СССР. – 1980. – Т. 25. – № 5. – С. 1140 - 1143.
63. Ярославцев А.Б. Исследование гидратов неорганических кислот методом ПМР широких линий / А.Б. Ярославцев, В.Ф. Чуваев, З.Н. Прозоровская, И.И. Баскин // Журн. неорган. химии. – 1983. – Т. 28. – Вып. 11. – С. 2746 - 2749.
64. Ярославцев А.Б. Подвижность акваводородных ионов в гидратах гексахлорсурьмяной и пентахлоржелезной кислот / А.Б. Ярославцев, Е.К. Чернова, З.Н. Прозоровская, В.Ф. Чуваев // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34. – Вып. 10. – С. 2565 - 2568.
65. Чуваев В.Ф. Исследования тетрагидрата золотохлористоводородной кислоты методом ПМР / В.Ф. Чуваев, З.Н. Прозоровская // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. 24. – Вып. 4. – С. 958 - 963.
66. Ярославцев А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – № 11. – С. 1255 - 1276.
67. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела / А.Б. Ярославцев // Москва. Научный мир. – 2009. С.
68. Kreuer K. D. On the complexity of proton conduction phenomena / K. D. Kreuer // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136. – P. 149 - 160.

69. Johnson K.H. Superconductivity and fast proton transport in nanoconfined water / K.H. Johnson // *Physica C: Superconductivity and its applications*. – 2018. – V. 547. – P. 55 – 65.
70. Marnellos G. The use of proton conducting solid electrolytes for improved performance of hydro- and dehydrogenation reactors. / G. Marnellos, O. Sanopoulou, A. Rizou, M. Stoukides // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97. – №. 1. – P. 56 - 58.
71. Freund F. Proton Conductivity of simple ionic hydroxides / F. Freund, H. Wengeler, R. Martens // *Journal of Chem. Phys.* – 1980. – V. 77. – №. 9. – P. 837 - 841.
72. Howe A.T. Studies of layered uranium (VI) compounds. I. High proton conductivity in polycrystalline hydrogen uranyl phosphate tetrahydrate / A.T. Howe, M.G. Shilton // *Journal Solid State Chem.* – 1979. – V. 28. – P. 345 - 361.
73. Ярославцев А.Б. Протонная проводимость кислых сульфатов некоторых трехвалентных элементов / А.Б. Ярославцев, Е.К. Чернова, З.Н. Прозоровская, В.Ф. Чуваев // *Электрохимия*. – 1990. – Т. 26. – Вып. 11. – С. 1456 - 1461.
74. Colomban Ph. Vibrational study of phase transitions and conductivity mechanism in $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HUP) / Ph. Colomban, M. Pham-Thi, A. Novak // *Solid State Commun.*, – 1985, – V. 55, – N. 8, – P. 747 - 751.
75. Cavagnat D. Neutron scattering study of proton dynamics in acidic solutions / D. Cavagnat, J.C. Lassegues // *Solid State Ionics*, – 1991, – V. 46, – N. 1, – P. 11 - 17.
76. Григорова Н.С. Влияние различных способов обработки на сорбционные свойства простых и смешанных оксогидратов на основе сурьмы (V) / Н.С. Григорова, Ю.Ю. Семенова // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78. – Вып. 10. – С. 1610 – 1614.
77. Forano C. ^1H NMR and conductivity studies of protonic conductors $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / C. Forano, J. Besse, J.P. Battut, J. Dupuis, A. Hajimohamad // *Solid State Ionics*, – 1989, – V. 34, – N. 1, – P. 7 - 15.
78. Ярошенко Ф.А. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты при низких температурах / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51. – № 5. – С. 455 – 461.
79. Forano C. $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, A fast protonic conductor with application for gas sensors / C. Forano, J.P. Besse // *Materials Chemistry and Physics*. – 1988 – V. 19. – I. 6. – P. 567-577.
80. Mastragostino M. Polymer-Based Electrochromic Devices / M. Mastragostino, C. Arbizzani, P. Ferloni, A. Marinangely // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 53–56. – P. 1. – P. 471-478.
81. Ярошенко Ф.А. Диэлектрическая релаксация в дисперсной полисурьмяной кислоте при низких температурах / Ф.А. Ярошенко,

- В.А. Бурмистров // Вестник Челябинского государственного университета. Физика. – 2015. – № 22 (377). – Вып. 21. – С. 136 – 142.
- 82.Boysen H. On the mechanism of proton conductivity in $\text{H}_3\text{OSbTeO}_6$ / H. Boysen, M. Lerch, F. Fernandez-Alonso, M. Krzystyniak, Z.T. Lalowicz, C.A. Chatzidimitriou-Dreismann, M. Tovar // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2012. – V. 73. – P. 808 – 817.
- 83.Nalbandyan V.B. Ion exchange reactions of NaSbO_3 and morphotropic series MSbO_3 / V.B. Nalbandyan, M. Avdeev, A.A. Pospelov // Solid State Sciences. – 2008. – V. 8. – P. 1430 – 1437.
- 84.Матиясевиц А.М. Электронная проводимость $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / А.М. Матиясевиц, Т.А. Карасева // ЖФХ. – 1989. – Т. 63. – № 4. – С. 1077 – 1078.
- 85.Forano C. $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a fast protonic conductor with application for gas sensors / C. Forano, J.P. Besse // Materials chemistry and physics. – 1988. – V. 19. – P. 567 – 577.
- 86.Robert C.T. Ac and dc conductivity of crystalline pyrochlore antimonite acid, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Robert C.T. Slade, G.P. Hall // Solid State Ionics. – 1989. – V. 35. – P. 29 – 33.
- 87.Бурмистров В.А. Перенос протонов в гидрате пентаоксиде сурьмы. / В.А. Бурмистров, В.М. Чернов, Р.И. Валеев, Н.Е. Адрианова // Изв. РАН. Сер. неорг. матер. – 1998. – Т.34. – №5. – С. 1-4.
- 88.Городыский А.В. Поведение протонов проводимости на межфазной границе / А.В. Городыский, Т.А. Карасева, А.М. Матиясевиц, В.Г. Орешников // Укр. хим. журн. – 1984. – Т.50. – № 5. – С. 488-490.
- 89.Husson E. Sorption of strontium and lanthanum on polyantimonite acid and two phosphoantimonite acids / E. Husson, M. Durand-Floch, C. Doremieux-Morin et al. // Solid State Ionics. – 1989. – V. 35. – № 1-2. – P. 133 – 142.
- 90.Simon A. Über antimonpentoxydhydrate / Simon A., Thaler E. // Z. Anorg. und Allgem. Chem., – 1927, – V. 161, – P. 113 - 118.
- 91.Abe M. Synthetic Inorganic Ion-exchange Materials. XXV. Change in the Ion-exchange Selectivity by Thermal Treatment of Crystalline Antimonite (V) Acid toward Alkali Metal Ions / Abe M., Ito T. // J. Inorg. and Nucl. Chem., – 1980, – V. 42, – N. 11, – P. 1641 - 1644.
- 92.Waletet H. Un nouveau conducteur protonique $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]_{12}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}(n \leq 1)$ / Waletet H., Picard J.P., Band G., Besse J.P., Chevalier R. // Mater. Res. Bull., – 1981, – V. 16, – N. 9, – P. 1131 - 1137.
- 93.Klestchov D. Composition and structure of phases formed in the process of hydrated antimony pentoxide thermolysis / D. Klestchov, V. Burmistrov, A. Sheinkman, R. Pletnev // Journal of solid state chemistry. – 1991. – V.94, – N. 1, – P.220 - 226.
- 94.Бурмистров В.А. Структура, ионный обмен и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты. / В.А. Бурмистров // Изд-во Челябинского гос. университета. – 2010. – 247 с.

95. Ozawa Y. Proton conduction in antimononic acid at medium temperatures in the presence of water vapor / Y. Ozawa, N. Miura, N. Yamazoe, T. Sieyama // *Chem. Lett.*, – 1983, – N. 10, – P. 1569- 1572
96. Иванчѐв С.С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С.С. Иванчѐв, С.В. Мякин // *Успехи химии.* – 2010. – Т.79. – № 2. – С. 117 – 134.
97. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. / С.Н. Ушаков // *Изд-во. АН СССР. Москва-Ленинград.* Т. 1. – 1960. – 553 с.
98. Труфакина Л.М. Свойства полимерных композитов на основе поливинилового спирта с наполнителем – наночастицами / Л.М. Труфакина, Т.В. Петренко, Н.В. Рябова // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2015. – Т. 326. – № 6. – С. 62 – 68.
99. Просанова И.Ю. Комплексное соединение поливиниловый спирт – титановая кислота/оксид титана / И.Ю. Просанов // *Физика твердого тела.* – 2013. – Т. 55. – Вып. 2. – С. 405 – 408.
100. Просанова И.Ю. Гибридный материал поливиниловый спирт – оловянная кислота/оксид олова / И.Ю. Просанов, Ю.А. Чесалов, К.Б. Герасимов, Н.В. Булина // *Физика твердого тела.* – 2013. – Т. 55. – Вып. 7. – С. 1416 – 1421.
101. Сушко Н.И. Структура и фотохромные свойства нанокompозитных пленок поливиниловый спирт/фосфорновольфрамовая кислота / Н.И. Сушко, О.Н. Третинников // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2010. – Т. 77. – № 4. – С. 556 – 562.
102. Pang Y. Controlled Microstructure and Photochromism of Inorganic-organic Thin Films by Ultrasound / Y. Pang, W. Feng, J. Chen, Y. Liu, W. Cai // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2007. – V. 23. – I. 4. – P. 477-480.
103. Дабижа О.Н. Состав, структура и свойства композитов поливиниловый спирт – природный цеолит / О.Н. Дабижа, А.Н. Хатькова, Н.В. Рябова, Р.А. Филенко // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2017. – Т. 17. – № 4. – С. 534 – 541.
104. Березина, Н.П. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, Г.А. Дворкина, Н.В. Шельдешов. // *Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та,* 1999. - 82 с.
105. Gierke T.D. The morphology in nafion[†] perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies / T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson // *J. Polym. Science.* – 1981. – V.19. – P. 1687 – 1704.
106. Ярославцев А.Б. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский, Н.С. Шаглаева, Л.А. Фролова, Е.В. Герасимова, Е.А. Сангинов // *Успехи химии.* – 2012. – Т.81. – № 3. – С. 191 – 220.
107. Трунов В.А. Некоторые возможности нейтронных методов в исследовании материалов и компонентов устройств, применяемых в

- водородной энергетике / В.А. Трунов, В.Т. Лебедев, Ю.С. Грушко, А.Е. Соколов, И.Н. Иванова, В.Б. Рыбаков, Т.М. Юрьева, С.С. Иванчев, Д. Торок // Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – № 3. – С. 536-544.
108. Лысова А.А. Композиционные материалы на основе карбонового полибензимидазола и гидратированного оксида кремния для фосфорнокислотных топливных элементов / А.А. Лысова, И.И. Пономарев, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – № 1. – С. 3 – 8.
109. Лысова А.А. Гибридные мембранные материалы на основе полибензимидазола и гидратированного оксида циркония / А.А. Лысова, И.И. Пономарев, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2012. – Т. 2. – № 2. – С. 85 – 91.
110. Suryani Polybenzimidazole (PBI)-functionalized silica nanoparticles modified PBI nanocomposite membranes for proton exchange membranes fuel cells / Suryani, Yu-Nan Chang, Juin-Yin Lai, Ying-Ling Liu // Journal of membrane science. – 2012. – V. 403-404. – P. 1-7.
111. Сафронова Е.Ю. Особенности гидратации ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в перфторированных сульфокатионитных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами / Е.Ю. Сафронова, В.И. Волков, А.А. Павлов, А.В. Черняк, Е.В. Волков, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 192 – 198.
112. Воропаева Е.Ю. Ионный транспорт в композиционных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами / Е.Ю. Воропаева, Е.А. Сангинов, В.И. Волков, А.С. Павлов, А.С. Шалимов, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 10. – С. 1643 – 1649.
113. Волков В.И. ЯМР в исследовании транспортных свойств протонпроводящих мембран. / В.И. Волков, А.Н. Пономарев, Е.А. Сангинов, А.А. Павлов, А.Б. Ярославцев // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – №2, – С. 99 – 104.
114. Сафронова Е.Ю. О механизме ионного переноса в гибридных мембранах МФ-4СК, модифицированных оксидом кремния и фосфорно-вольфрамовой гетерополикислотой / Е.Ю. Сафронова, И.А. Стенина, А.А. Павлов, В.И. Волков, Г.Ю. Юрков, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 187 – 191.
115. Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 11. – С. 1094 – 1112.
116. Ярославцев А.Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта / А.Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7. – № 9-10. – С. 8 – 18.
117. Сафронова Е.Ю. Синтез и исследование гибридных мембран МФ-4СК – SiO_2 , модифицированных фосфорно-вольфрамовой

- гетерополикислотой / Е.Ю. Сафронова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 1. – С. 16 – 20.
118. Кузнецова Е.В. Синтез и исследование транспортных свойств гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных оксидом церия / Е.В. Кузнецова, Е.Ю. Сафронова, В.К. Иванов, Г.Ю. Юрков, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1. – № 4. – С. 276 – 281.
119. Воропаева Е.Ю. Ионный перенос в мембранах МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония / Е.Ю. Воропаева, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 11. – С. 1797 – 1801.
120. Воропаева Е.Ю. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния / Е.Ю. Воропаева, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 10. – С. 1637 – 1642.
121. Zhang Y. An inorganic/organic self-humidifying composite membranes for proton exchange membrane fuel cell application / Y. Zhang, H. Zhang, C. Bi, X. Zhu // *Electrochim. Acta*. – 2008. – V. 53. – P. 4096 – 4103.
122. Шалимов А.С. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным кислым фосфатом циркония / А.С. Шалимов, А.И. Перепелкина, И.А. Стенина, А.И. Ребров, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 403 – 408.
123. Новикова С.А. Ионный перенос в катионообменных мембранах МК-40, модифицированных фосфатом циркония / С.А. Новикова, Е.И. Володина, Н.Д. Письменская, А.Г. Вересов, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41. – № 10. – С. 1205 – 1211.
124. Noto V. Di Hybrid inorganic–organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt.% of M_xO_y ($M = Ti, Zr, Hf, Ta$ and W): Part I. Synthesis, properties and vibrational studies / V. Di Noto, R. Gliubizzi, E. Negro, M. Vittadello, G. Pace // *Electrochim. Acta*. – 2007. – V. 53. – P. 1618 – 1627.
125. Сафронова Е.Ю. Синтез и исследование гибридных материалов на основе мембраны Nafion и гидратированного диоксида титана / Е.Ю. Сафронова, Д.В. Сафронов, А.А. Лысова, О.В. Бобрешова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2015. – Т. 5. – № 4. – С. 310 – 314.
126. Kalappa P. Proton conducting membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone)/ TiO_2 nanocomposites for a direct methanol fuel cell / P. Kalappa, J.-H. Lee // *Polym. Int.* – 2007. – V. 56. – N. 3. – P. 371 - 375.
127. Yang W.-B. Preparation and characterization of nanometer oxide/Nafion composite membranes / W.-B. Yang, H. Zhu, M. Wang, S.-C. Zhang // *J. Funct. Mater.* – 2007. – V. 38. – P. 2077 – 2080.

128. Tricoli V. Zeolites in Microsystems for Chemical Synthesis and Energy Generation / V. Tricoli, F. Nannetti // *Electrochim. Acta.* – 2003. – V.48. – P. 2625 – 2633.
129. Kim Y.-T. Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells / Y.-T. Kim, K.-H. Kim, M.-K. Song, H.-W. Rhee // *Curr. Appl. Phys.* – 2006. – V. 6. – P. 612 – 615.
130. Лысова А.А. Ассиметричный ионный перенос в перфторированных мембранах МФ-4СК, допированных полианилином / А.А. Лысова, И.А. Стенина, С.В. Долгополов, Ю.Г. Горбунова, Н.А. Кононенко, А.Б. Ярославцев // *Доклады академии наук.* – 2009. – Т. 427. – № 4. – С. 508 – 511.
131. Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий // *Успехи химии.* – 2003. – Т. 72. – № 5. – С. 438 – 470.
132. Chikin A.I. Mobility of protons in 12-phosphotungstic acid and its acid and neutral salts / A.I. Chikin, A.V. Chernyak, Z. Jin, Y.S. Naumova, A.E. Ukshe, N.V. Smirnova, V.I. Volkov, Y.A. Dobrovolsky // *J. Solid State Electrochem.* – 2012. – V. 16. – I. 8. – P. 2767 – 2775.
133. Ярошенко Ф.А. Исследование протонной проводимости полисурьмяной кислоты методом импедансной спектроскопии в интервале температур 370 – 480 К / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // *Неорганические материалы.* – 2015. – Т. 51. – № 8. – С. 854 – 858.
134. Осетрова Н.В. Термостойкие мембраны для топливных элементов / Н.В. Осетрова, А.М. Скундин // *Электрохимическая энергетика.* – 2007. – Т. 7. – № 1. – С. 3 – 16.
135. Ярошенко Ф.А. Диэлектрические потери и протонная проводимость мембран на основе полисурьмяной кислоты / Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров // *Электрохимия.* – 2016. – Т. 52. – № 7. – С. 772 – 776.
136. Сафронова Е.Ю. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и гидратированных оксидов кремния и циркония с функционализированной поверхностью, содержащей сульфогруппы: транспортные свойства и характеристики ПД-сенсоров в растворах аминокислот при различных рН / Е.Ю. Сафронова, А.В. Паршина, К.Ю. Янкина, Е.А. Рыжкова, А.А. Лысова, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // *Мембраны и мембранные технологии.* – 2017. – Т. 7. – № 2. – С. 110 – 116.
137. Пономарев А.Н. Новый метод модифицирования перфторированных ион-обменных мембран, перспективных в области водородной энергетики / А.Н. Пономарев, Ю.А. Добровольский, Э.Ф. Абдрашитов, В.Ч. Бокун, Е.А. Сангинов, Е.В. Волков, В.И. Волков // *Известия академии наук. Энергетика.* – 2008. – № 3. – С. 124 – 134.
138. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1999. – V. 32. – P. R57 – R70.

139. Mohamad M. Ahmad Conductivity spectra and comparative scaling studies of polycrystalline PbSnF_4 / Mohamad M. Ahmad, Koji Yamada, Tsutomu Okuda // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 167. – P. 285 – 292.
140. Moti Ram Dielectric and modulus studies on $\text{LiFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{VO}_4$ / Moti Ram, S. Chakrabarti // *J. of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 462. – P. 214 – 219.
141. Аплексин С.С. Исследование электрических и термоэлектрических свойств сульфидов $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ / С.С. Аплексин, О.Б. Романова, А.И. Галяс, В.В. Соколова // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 21 – 26.
142. Сорокин Н.И. Особенности анионного переноса в кристаллах HoF_3 при высоких температурах / Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайтер // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44. – Вып. 2. – С. 272 – 274.
143. Графов, Б.М. Электрохимические цепи переменного тока. / Б.М. Графов, Е.А. Укше // *Наука, М.*, 1973. – 128 с.
144. Лукьянова Е.Н. Особенности электропереноса в нанопористом кремнии и оксиде кремния с адсорбированной водой / Е.Н. Лукьянова, С.Н. Козлов, В.М. Демидович, Г.Б. Демидович // *Письма в ЖТФ*. – 2001. – Т. 27. – Вып. 11. – С. 1 – 6.
145. Букун Н.Г. Импеданс твердоэлектrolитных систем (обзор) / Н.Г. Букун, А.Е. Укше // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45. – № 1. – С. 13 – 27.
146. Бурмистров С.Е. Низкотемпературные релаксационные процессы и проводимость в твердых полимерных электролитах: автореферат дис. канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / Бурмистров Святослав Евгеньевич. Москва, 2008. – с. 104.