

2. Федорова О. В., Мурашкевич А. Н., Корякова О. В., Русинов Г. Л., Чарушин В. Н. Структурно управляемое модифицирование поверхности индивидуальных и двойных оксидов Si, Ti, Al, и Zr органическими молекулами. Новые подходы и возможности //Тезисы пятой Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018». – СПб.: Издательство «Лема», 2018 г.– С. 108–109.

Л.В. Шмыглева, А.Е. Укше,
Л.С. Леонова, А.В. Черняк
ИПХФ РАН, Черноголовка

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНА И ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработка дешевых, быстродействующих, стабильно работающих сенсоров на водород и монооксид углерода стала особо востребована в связи с решениями задач альтернативной энергетики. Поэтому поиск новых материалов для использования в качестве электролита в твердотельных потенциометрических сенсорах является актуальной задачей.

В сенсорах такого типа в качестве протон проводящей мембраны чаще всего используют хорошо проводящие твердые электролиты типа гетерополисоединений (ГПС, рис. 1) [1]. Недавно нами был обнаружен новый класс высокоэффективных протонных проводников – каликсаренсульфокилот (рис. 1) [2], существенным достоинством которых является их пластичность, позволяющая формировать сенсоры без введения в электролит дополнительных непроводящих пластифицирующих добавок типа полиэтилена или тефлона. [3]

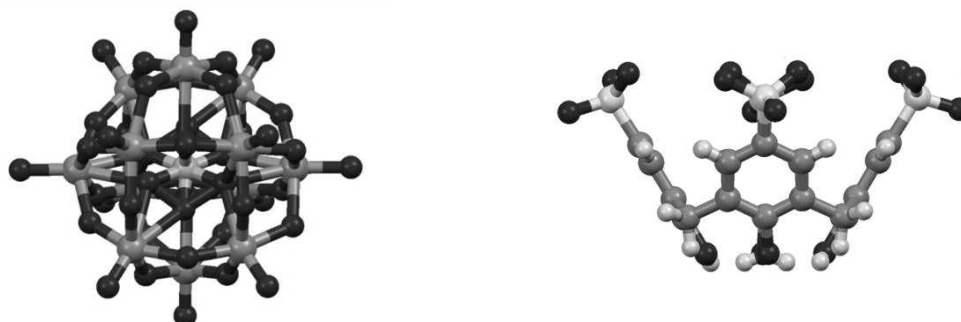


Рисунок 1 – Структура фосфорновольфрамовой кислоты (слева) и каликс[4]аренсульфокилоты (справа)

Ранее нами была показана стабильность, работоспособность при естественных температурах и толерантность к CO при концентрациях до 200 ppm композитных систем на основе калликсарена и фосфорновольфрамовой гетерополикислоты в потенциометрических сенсорах на водород. [3] Однако, причина сложной нелинейной зависимости протонпроводящих и сенсорных свойств от состава электролита (рис. 2) оставалась неясной и потребовала дополнительных исследований.

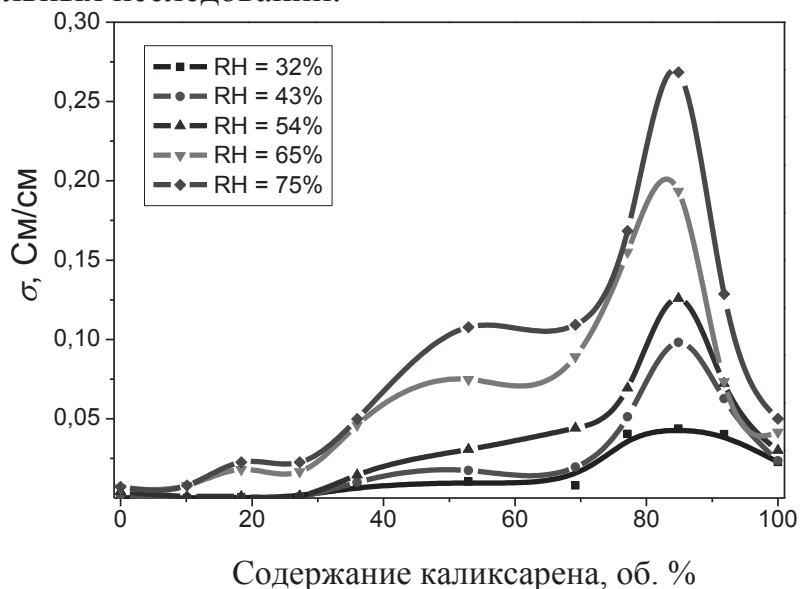


Рисунок 2 – Зависимости протонной проводимости композитных электролитов от содержания в них калликсарена при разной влажности (RH) [3]

Композитные электролиты получали путем смешивания водных растворов исходных соединений с последующей сушкой. При этом бесцветные растворы приобретали желто-оранжевую окраску с максимальной насыщенностью при мольном соотношении 1:1. Однако ни методами инфракрасной спектроскопии, ни рентгенофазового анализа не удалось доказать комплексообразование.

Поэтому в докладе будет представлены результаты исследований композитных электролитов с помощью методов термического анализа, ядерного магнитного резонанса и импедансной спектроскопии, а также результаты теоретических расчетов, полученных на основе экспериментальных данных и проведенных с целью корректного описания и расширения представлений о механизмах протонного транспорта в гетерогенных системах подобного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00566.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Park C. O., Fergus J. W., Miura N., Park J., Choi A. // *Ionics* 15 (2009) 261–284.
- [2] Shmygleva L. V., Sanginov E. A., Kayumov R. R., Ukshe A. E., Yu. A. Dobrovolskii // *Rus. J. Electrochem.* 51 (2015) 468–472.
- [3] Leonova L., Shmygleva L., Ukshe A., Levchenko A., Chub A., Dobrovolsky Yu. // *Sensors and Actuators B* 230 (2016) 470–476.

УДК 543.421+543.48

Н. Н. Крук, зав. кафедрой физики, д.ф.м.н.,
БГТУ, Минск

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЯДРЕ МАКРОЦИКЛА КОРРОЛОВ

Ранее было отмечено, что величина основности растворителя не может объяснить закономерности изменения в кислотно-основном равновесии в ядре тетрапиррольного макроцикла корролов. Попытки установить корреляцию между смещением кислотно-основного равновесия в ядре макроцикла и каким-либо из эмпирических параметров, описывающих основность либо полярность растворителя, так же не привели к успеху [1]. Анализ полученных экспериментальных данных привел нас к выводу, что для адекватного описания явления необходимо учесть особенности строения и свойства молекул корролов.

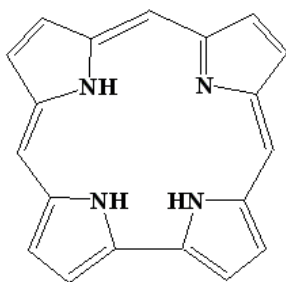


Рисунок 1 – Молекулярная структура макроцикла свободного основания коррола

Асимметричность молекулярной структуры макроцикла корролов (рис.1.) приводит к тому, что константы кислотности либо основности для любого из пиррольных (пирролениновых) колец могут различаться. При этом молекула свободного основания коррола характеризуется высокой скоростью таутомеризации, так что в растворе одновременно присутствуют два NH-таутомера. Поэтому межмолекулярное взаимодействие при сольватации молекулами одного и того же