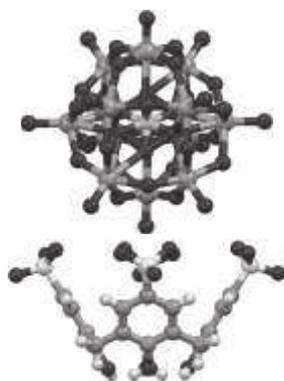


Шмыглева Л.В., Каюмов Р.Р.,
Фрейман В.М., Леонова Л.С.
Институт проблем химической физики Российской академии наук

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КОМПОЗИТНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ И КАЛИКСАРЕНА

Одним из основных компонентов многих электрохимических устройств (таких как топливные элементы, аккумуляторы, газовые сенсоры и т.д.) является электролит. Твердые протонпроводящие электролиты представляют большой интерес не только с практической, но и с фундаментальной точек зрения.

Гетерополисоединения (такие как фосфорновольфрамовая кислота (ФВК) и ее соли (рисунок 1)) представляют собой класс перспективных материалов не только из-за их высокой протонной проводимости, но и наличия каталитических свойств, в том числе в реакциях с участием кислорода и водорода. При этом особый интерес вызывают водонерастворимые соли, такие как аммонийные, цезиевые, серебряные, способные образовывать упорядоченные микроструктуры с большой удельной площадью поверхности по сравнению с исходной



**Рисунок 1 – Структура
аниона Кеггина ФВК
(сверху) и
каликсаренсульфокислот**

кислотой и ее водорастворимыми солями. Такие соединения хорошо зарекомендовали себя в качестве протонпроводящей мембраны в твердотельных потенциометрических сенсорах на водород и монооксид углерода за счет устойчивости к колебаниям температуры и влажности окружающей среды [1]. Однако практическое их использование затрудняется плохими механическими свойствами при прессовании (расслаивание готовых мембран), а добавление пластифицирующих

непроводящих добавок приводит к ухудшению показателей сенсора.

Заменой полимерного связующего на высокопроводящий протонный проводник удалось решить эту проблему [2]. Подходящим материалом оказалась каликс[4]аренсульфокислота (рисунок 1), обладающая не только протонной проводимостью ~ 0.1 См/см, но и хорошей пластичностью.

Остается непонятным как зависят протонпроводящие свойства твердого электролита от его состава и метода получения. Поэтому целью данной работы было исследование особенной протонного транспорта в композитных органо-неорганических электролитах на основе аммонийных солей ФВК и каликсарена.

Были приготовлены две серии электролитов: первая серия на основе $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ была приготовлена методом механического перемешивания исходных компонентов [3], для второй серии электролитов $(\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ пропитывалась водным раствором каликсарена с последующей сушкой до полного высыхания. Полученные данные говорят как о наличии схожих свойств, так и о существенной разнице между двумя исследуемыми сериями электролитов (рисунок 2).

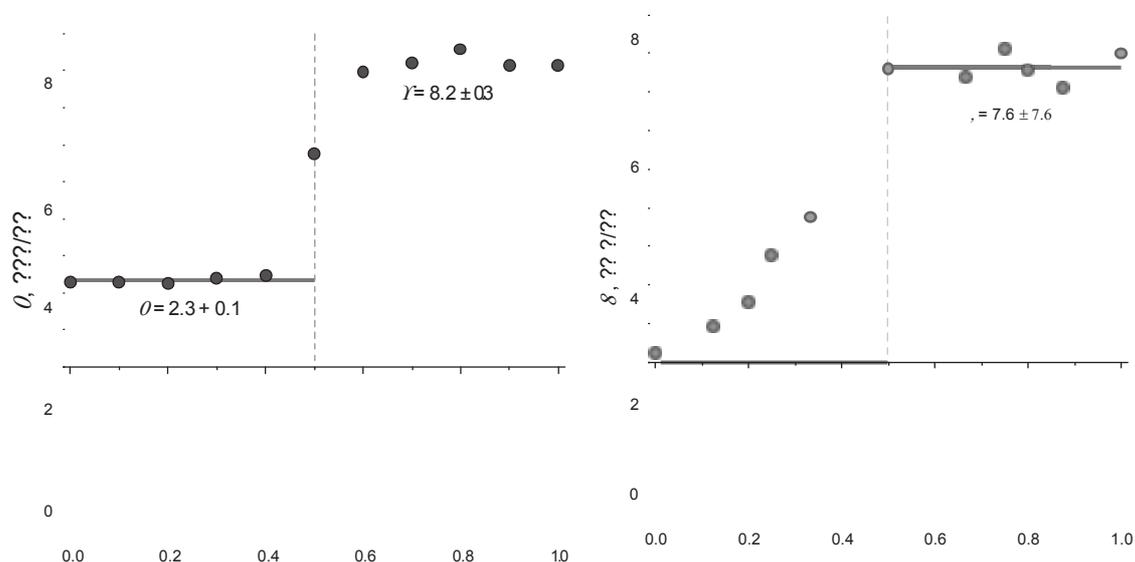


Рисунок 2 – Зависимость протонной проводимости электролитов от содержания в них каликсарена: приготовленных механическим перемешиванием (слева) и пропитыванием (справа).

В докладе будет представлен анализ данных сканирующей электронной микроскопии, синхронного термического анализа, исследования влагосодержания, а также исследования протонпроводящих свойств в широком интервале температур от $+70$ до -70 °С.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Ukshe, L. Leonova // *Solid State Ionics*, 1996 V. 86-88. P. 1379-1384.
2. L. Leonova, L. Shmygleva, A. Ukshe et al. // *Sens. Actuators B*. 2016. V. 230. P. 470-476.
3. Shmygleva L.V., Freyman V.M., Vinyukov A.A. et al. // *Solid State Ionics*. 2020. V. 353. P. 115378-11584.