

РЕЛАКСАЦИЯ ПРОТОНОВ В ДИСПЕРСНОЙ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.А. Бурмистров*, Ф.А. Ярошенко

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

*e-mail: burmistrov@csu.ru

В последнее время возрастает интерес к созданию гибридных мембран для водородных топливных элементов [1], в которых частицы протонного проводника входят как компонент и улучшают их свойства. Таким допантом может быть известный протонный проводник - полисурьмяная кислота (ПСК) состава $\text{H}(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O} \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ [2].

Образец дисперсной ПСК представляет собой гетерогенную систему, состоящую из зерен и прослоек (межзеренного пространства). При этом проводимость обусловлена как объемом, так и поверхностью частиц. При низких температурах можно ожидать замораживание адсорбированной воды и уменьшение вклада поверхностных протонов в перенос заряда. В связи с этим представляет интерес исследование диэлектрических характеристик ПСК при низких температурах, которое позволит определить участие в проводимости протонов, находящихся в объеме частиц.

Измерения диэлектрических характеристик ПСК провели в диапазоне частот 100 Гц - 2 МГц в интервале температур 230 - 280 К на импедансметре «Elns Z-1000P». Использовали ячейку в виде плоского конденсатора с графитовыми электродами.

Проведенные исследования ПСК показали, что в температурном интервале 230 – 300 К при низких частотах действительная часть диэлектрической проницаемости имеет аномально большие значения ($\epsilon' \sim 10^3$) и уменьшается с увеличением частоты (рисунок 1).

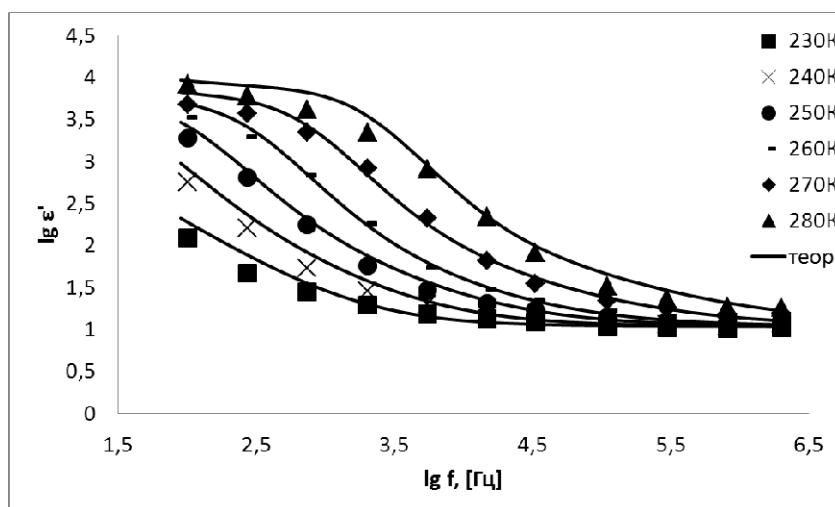


Рисунок 1. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ПСК от частоты электрического поля для разных температур.

Это обусловлено тем, что при низкой температуре прослойки между частицами ПСК образуют непроводящие области вследствие замораживания адсорбированной воды. При этом смещение заряда ограничивается размерами частиц. По-видимому, в образце при маленьких частотах образуются макродиполи, заряд которых обусловлен концентрацией подвижных протонов, что и обеспечивает большую величину действительной части диэлектрической проницаемости (рисунок 1).

На зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь от частоты при различных температурах фиксируются максимумы, которые при увеличении частоты смещаются в сторону больших температур (рисунок 2), что свидетельствует об увеличении подвижности протонов и уменьшении времени релаксации заряда.

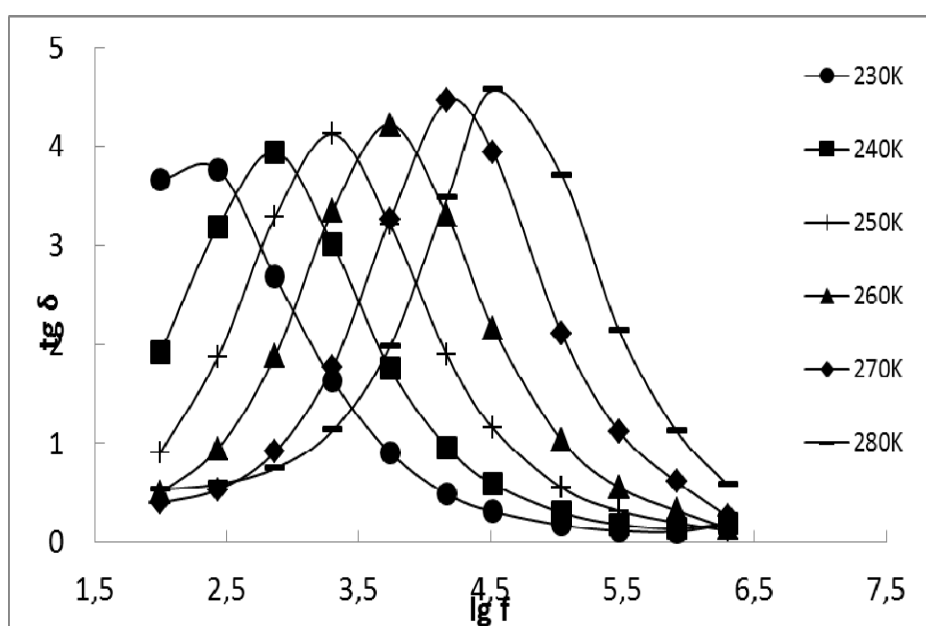


Рисунок 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты.

По значениям частот максимумов $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ для различных температур были построены зависимости $\ln \omega_{\text{max}} - f(1/T)$ и определена энергия активации проводимости, которая составила $\Delta E_{\sigma} = 50$ кДж/моль.

Диаграммы Коула-Коула представляют собой полуокружности (рисунок 3) с центрами, лежащими на оси абсцисс. Для низких частот наблюдается отклонение значений от указанной зависимости, что свидетельствует о наличии сквозной проводимости. Экстраполяцией полуокружности на нулевую частоту (рисунок 2) были определены статические значения диэлектрической проницаемости и по зависимости $\ln \epsilon_s T - f(1/T)$ рассчитана энергия активации $\Delta W_n = 16 \pm 4$ кДж/моль, которая может быть отнесена к образованию подвижных носителей заряда. Полученные значения энергии активации позволили рассчитать энергию активации подвижности

протонов, которая равна $\Delta U_{\mu} = \Delta E_{\sigma} - \Delta W_n = 34$ КДж/моль и совпадает с таковой по данным ЯМР- спектроскопии для ПСК [3].

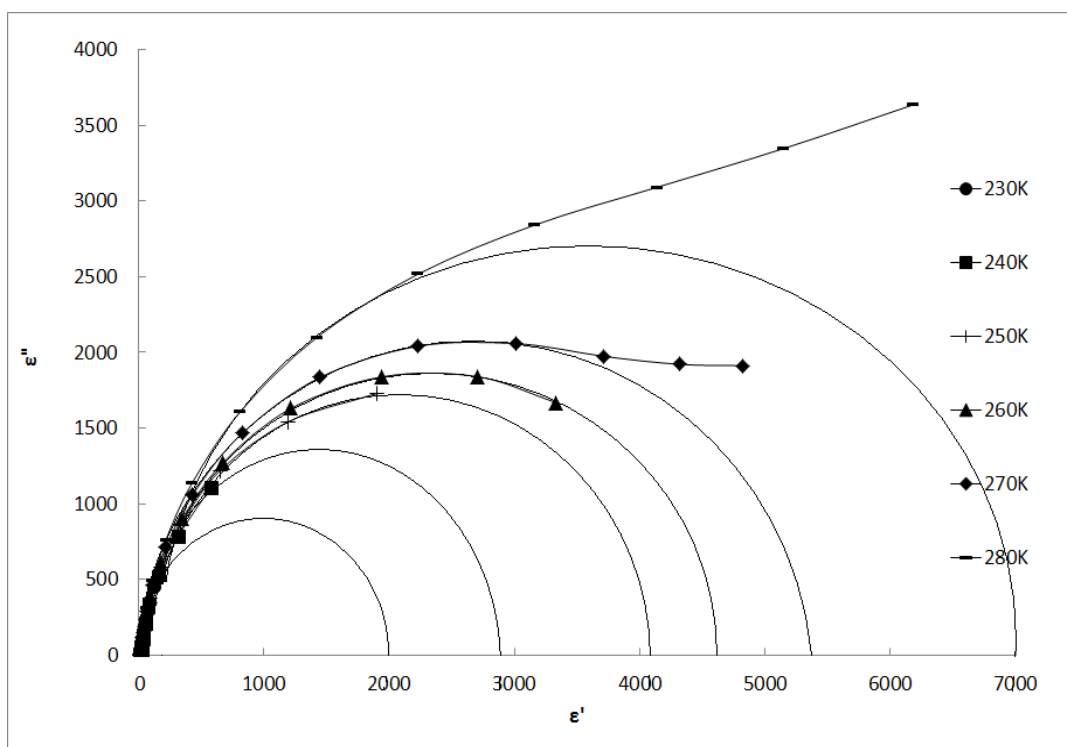


Рисунок 3. Диаграмма Коула-Коула.

Таким образом, поляризация образцов ПСК и наблюдаемые релаксационные процессы обусловлены транспортом протонов в пределах размера частиц. Смещение протонов при низких частотах приводит к образованию макродиполей, а при повышении частоты и температуры наблюдаются диэлектрические потери, связанные с транспортом протонов в пределах размера частиц. При этом определенные по этим данным энергии активации могут быть отнесены к энергии активации протонной проводимости $\Delta E_{\sigma} = 50$ кДж/моль, подвижности протонов $\Delta U_{\mu} = 34$ КДж/моль и энергии их образования $\Delta W_n = 16$ КДж/моль.

Список литературы

1. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2016. Т. 85 (11). С.1255-1276.
2. Бурмистров В.А. Структура, ионный обмен и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты. Челябинск: Изд-во Челяб.гос.ун-та, 2010.
3. Бурмистров В.А., Чернов В.М., Валеев Р.И. // Неорган. Материалы. 1998. Т. 34. № 5. С.1-4.